

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie DUCLAUX

ATTACHÉE DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

RELAXATION DE L'ION Cr^{3+} SEUL ET EN PRESENCE D'IMPURETÉS
DANS DES MONOCRISTAUX D'ALUMINE EN RESONANCE
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté
L'EFFET GUNN

Soutenues le 31 MAI 1968 devant la Commission d'Examen

M. M. SOUTIF

President d'Honneur

M. G. RAOULT

President

M. P. AVERBUCH

Examineurs

M. R. COMBE

M. J. SAUREL

M. P. L. DONOHO

Invite

THÈSES
PRÉSENTÉES
À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0010

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie DUCLAUX

ATTACHÉE DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

RELAXATION DE L'ION Cr^{3+} SEUL ET EN PRESENCE D'IMPURETÉS
DANS DES MONOCRISTAUX D'ALUMINE EN RESONANCE
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté
L'EFFET GUNN

Soutenues le 31 MAI 1968 devant la Commission d'Examen

M. M. SOUTIF

President d'Honneur

M. G. RAOULT

President

M. P. AVERBUCH

Examineurs

M. R. COMBE

M. J. SAUREL

M. P. L. DONOHO

Invite

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PAR

LE DOCTEUR EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

ET

PAR M. MAURICE DUCHÉ

DOCTEUR EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

PRÉSENTÉES



REÇUES

LE 10 JANVIER 1902

PAR LE RECTOR

LE 10 JANVIER 1902

LE 10 JANVIER 1902

PAR LE RECTOR

LE 10 JANVIER 1902

PAR LE RECTOR

LE 10 JANVIER 1902

PAR LE RECTOR

LE 10 JANVIER 1902

PAR LE RECTOR

PERSONNEL DE LA FACULTE DES SCIENCES

Année Scolaire 1967 - 1968

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M.	RAMBAUD René	Chimie	T
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M.	ROQUES Maurice	Géologie	T
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M.	LUTZ Robert	Biologie Animale	T
M.	RAOULT Gaston	Physique	T
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M.	DUPLESSIS-KERCOMARD Alain	Chimie	TP
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique	T
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mle	BERTHET Ginette	Physique	TP
M.	LOISEAU Jean	Botanique	T
M.	COMBE René	Physique	TP
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme	AVAN Madeleine	Physique	TP
Mle	DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	TP
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M.	SAUREL Jean	Physique	TP
M.	VIALARD André	Chimie	TP
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M.	COMBE Jean	Physique Générale	T
M.	HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T

M. L'HERITIER

Génétique

T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	BATHIER Marcel	Physique
M ^{le}	UCHER Suzanne	Chimie
M.	FALCAS Maurice	Mathématiques
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques
M.	THOMAS Jean	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	GRAIN Jean	Zoologie
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale
M.	COURDURoux Jean-Claude	Zoologie
M.	ARIBAUD François	Mathématiques
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques
M ^{me}	BESSERE Anne-Marie	Mathématiques

M. BOILLAT Guy
M. LE THANH Phong

Mathématiques
Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences, sous la direction de Monsieur Le Professeur RAOULT.

Que Monsieur le Professeur RAOULT veuille bien accepter l'expression de ma très profonde gratitude pour toute l'aide, la compréhension et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. De plus, je ne saurais passer sous silence le soin qu'il a pris, tout au cours de mes recherches, à me faciliter de larges ouvertures sur le monde de la Physique et des Physiciens.

Il m'est très agréable de souligner l'accueil que m'a réservé, dans son Laboratoire de Grenoble, mon Parrain de Recherche au C.N.R.S., Monsieur le Professeur SOUTIF. Respectueusement je le remercie de tous ses précieux conseils.

L'enseignement et les explications de Monsieur AVERBUCH, Maître de Recherche au C.N.R.S., m'ont évité bien des tâtonnements. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes problèmes.

Malgré leurs très nombreuses **charges**, Monsieur SOUTIF et Monsieur AVERBUCH ont bien voulu participer au Jury de Soutenance. Je leur exprime mes vifs remerciements

Toute ma reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur COMBE, Chef du Département de Physique, qui m'a initiée à la Physique Théorique, et a bien voulu examiner ce travail.

Monsieur le Doyen SAUREL, qui m'a ouvert le Laboratoire de Physique et permis l'impression de cette thèse, me fait aussi l'honneur de participer au Jury. Je l'en remercie très respectueusement.

Monsieur DONOHO, Professeur à l'Université Rice de Houston, m'a proposé de lire ce mémoire et m'a fait profiter de ses connaissances dans le domaine de la relaxation des rubis. Il a bien voulu venir juger ce travail. Je le prie d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi aux chercheurs du Laboratoire de Monsieur Le Professeur SOUTIF qui m'ont apporté leur aide sympathique. En particulier, je sais gré à Messieurs BUISSON et MERLE D'AUBIGNE de nos fructueuses discussions.

Je ne saurais oublier la collaboration quotidienne de Monsieur VASSON. Qu'il trouve ici ma vive reconnaissance pour sa participation efficace et polyvalente.

J'exprime également ma chaleureuse gratitude à tous mes camarades du Laboratoire, spécialement à Messieurs BLANC et BONNET qui m'ont amicalement aidée.

Ce n'est pas sans émotion qu'à cet instant j'évoque la mémoire de Monsieur SOUCHU.

Je suis reconnaissante à Monsieur THOMASSON et aux techniciens qui ont contribué à la réalisation de l'appareillage.

Je tiens à remercier aussi les personnes chargées du Liquéfacteur, en particulier Monsieur TAUPINARD qui m'a aimablement fourni l'hélium liquide nécessaire à mes manipulations.

Que "Le Rubis Synthétique des Alpes", la "C.G.E.", ainsi que tous les membres des Laboratoires qui ont analysé mes échantillons, et spécialement Madame JAKOND, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Madame DUBOST a assuré dans des conditions difficiles la frappe de ce mémoire. Je lui en suis vivement reconnaissante.

Je remercie également toutes les autres personnes qui ont contribué à la préparation et à la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

-	<u>INTRODUCTION</u>	p. 1
-	<u>PREMIERE PARTIE : Dispositifs expérimentaux :</u> =====	
	<u>Chapitre 1</u> : Fabrication des monocristaux,	p. 5
	<u>Chapitre 2</u> : Appareillage pour la mesure des temps de relaxation par la méthode de saturation par impulsions, à 9300 MHz, aux basses températures.	p. 11
-	<u>DEUXIEME PARTIE : Etude des rubis purs :</u> =====	
	<u>Chapitre 1</u> : Rappels sur la R.P.L. et les largeurs de raies de Cr^{3+} dans l'alumine. Paires d'ions Cr^{3+} .	p. 28
	<u>Chapitre 2</u> : Temps de relaxation de Cr^{3+} dans le rubis. Théorie et résultats antérieurs.	p. 38
	<u>Chapitre 3</u> : Résultats de nos mesures.	p. 58
-	<u>TROISIEME PARTIE: Etude des "rubis dopés" :</u> =====	
	<u>Chapitre 1</u> : Etude de la cross relaxation suivant le modèle de Schumacher. Résultats antérieurs sur la relaxation d'un ion en présence d'une impureté para- magnétique.	p. 68

<u>Chapitre 2</u> :	Rubis dopés au fer	p. 90
<u>Chapitre 3</u> :	Rubis dopés au vanadium	p. 114
<u>Chapitre 4</u> :	Rubis dopés au nickel	p. 138
<u>Chapitre 5</u> :	Rubis dopés au magnésium	p. 158
 <u>- TABLEAUX RESUMANT LES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>		p. 162
 <u>- CONCLUSION</u>		p. 165
 <u>- BIBLIOGRAPHIE</u>		p. 168



I N T R O D U C T I O N

Après les travaux de Kronig ⁽¹⁾ et de Van Vleck ⁽²⁾, puis ceux d'Orbach ⁽³⁾, les théories et l'expérimentation sur la relaxation et la cross relaxation se sont considérablement développées. L'importance de ces phénomènes pour la réalisation des masers, en particulier de ceux à rubis, a encore accru l'intérêt de telles études.

Depuis 1958, les publications sur la relaxation du chrome dans le corindon sont très nombreuses. La bibliographie, donnée en annexe, comporte environ cinquante références. On pourrait penser que le sujet est actuellement bien connu. Mais les résultats fournis par tous les auteurs ne concordent pas toujours. Même maintenant, la différence entre les données expérimentales et le travail théorique de Donoho ⁽⁴⁾ pose encore les problèmes suivants. A quoi sont dues les variations du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la concentration, quand celle-ci est relativement faible ? Pourquoi trouve-t-on en général des temps inférieurs à ceux indiqués par la théorie ? D'où viennent certaines divergences de la loi en température avec celle en T^{-1} du processus direct, aux températures de l'hélium liquide ?

Diverses explications peuvent être données : cross relaxation harmonique du chrome, influence des paires, présence de "clusters", défauts des cristaux, intervention d'une impureté relaxant très rapidement.

Cette dernière hypothèse est suggérée par les travaux de Standley et Vaughan ^{(5) (6)}. Leurs résultats sont en accord avec la théorie, dans le cas de rubis fabriqués à partir d'halogénures gazeux. Il n'en est pas de même pour les cristaux obtenus par la méthode de Verneuil classique.

Cette différence peut être effectivement due à une impureté, les rubis préparés en phase vapeur étant plus purs que les autres. Mais, les valeurs trouvées par Standley et Vaughan, bien qu'elles restent constantes quand la concentration varie, bien qu'elles suivent les courbes prédites par Donoho en fonction de l'orientation, doivent être multipliées par "un facteur arbitraire 2" pour être identiques à celles données par la théorie. Les mesures de Standley et Vaughan étaient effectuées à 9,3 GHz. Prenant les mêmes échantillons, Lees, Moore et Standley ⁽⁷⁾ ont obtenu un accord moins bon à 35 GHz. Ces auteurs pensent que les rubis contiennent des ions Cr^{2+} , difficilement détectables, qui provoquent une diminution des temps de relaxation de Cr^{3+} .

Il a donc paru intéressant d'étudier la relaxation d'un ion paramagnétique en présence d'une impureté de deuxième espèce introduite systématiquement. Nous avons particulièrement examiné celle de Cr^{3+} dans le corindon dopé avec l'un des ions suivants : Fe^{3+} , V^{3+} , Ni^{3+} , et Ni^{2+} , Mg^{2+} etc ... Quelques mesures ont été faites aussi sur Fe^{3+} mis à la place de Cr^{3+} .

Déjà, en 1957, Feher et Scovil ⁽⁸⁾ avaient trouvé une diminution du temps de relaxation du gadolinium en présence de cérium dans l'éthylsulfate de gadolinium dilué.

Nisida ⁽⁹⁾ a observé un résultat analogue pour Cr^{3+} dans l'alumine dopée avec du titane.

Pour disposer des échantillons correspondant aux différents dopages souhaités, au fur et à mesure qu'ils nous étaient nécessaires, il a paru que la meilleure solution était de les fabriquer au Laboratoire. Aussi, avons nous monté un dispositif permettant d'obtenir des monocristaux de corindon, par la méthode classique de Verneuil ⁽¹⁰⁾.

Il a fallu ensuite s'assurer de la qualité des rubis résultants, et éventuellement choisir les meilleurs échantillons parmi ceux réalisés.

En même temps, nous avons construit un appareillage pour la mesure des temps de relaxation spin-réseau, en résonance paramagnétique électronique, en bande X, par la méthode de saturation par impulsions, aux basses températures.

La première partie de ce travail présente une description de ces dispositifs expérimentaux.

Avant d'entreprendre des recherches relatives à l'influence des impuretés sur le comportement de Cr^{3+} , il faut étudier les largeurs de raies et la relaxation de cet ion **seul**. Aussi, la deuxième partie est-elle l'étude des "rubis purs". Elle comprend deux chapitres bibliographiques donnant les divers résultats théoriques et expérimentaux qu'il est nécessaire de connaître : rappel sur la R.P.E. de Cr^{3+} dans l'alumine, modèle de Wenzel et Kim ⁽¹¹⁾ pour l'interprétation des largeurs de raies, paires d'ions Cr^{3+} , résultats de mesures du temps de relaxation de Cr^{3+} dans le rubis, cross relaxation, effets dus à la relaxation des paires, théorie de Donoho et dernières études sur les rubis obtenus en phase vapeur et sur l'influence des défauts cristallins.

Le troisième chapitre est consacré à nos résultats expérimentaux. Il comporte des études de largeurs de raies avec l'orientation, et de temps de relaxation en fonction de l'orientation et de la température. Elles sont effectuées sur les "rubis purs" de différentes concentrations que nous avons fabriqués, et sur trois autres échantillons industriels, l'un provenant aussi d'un chalumeau de Verneuil et les deux autres obtenus par la méthode de Czochralski.

La troisième partie est relative aux "rubis dopés". Nous étudions d'abord la théorie de Schumacher ⁽¹²⁾ et rappelons quelques mesures antérieures sur la relaxation d'un ion en présence d'une impureté.

Nous exposons ensuite les résultats de nos expériences sur l'influence du fer, du vanadium, du nickel et du magnésium sur la relaxation de Cr^{3+} . Dans la plupart des cas, nous présentons des études des largeurs des raies de Cr^{3+} .

La relaxation de Fe^{3+} en présence de Cr^{3+} est naturellement examinée dans le chapitre des rubis dopés au fer. De plus, quelques mesures du temps de relaxation de Fe^{3+} sont aussi données pour des échantillons d'alumine contenant du fer et du vanadium, ou du fer et du nickel.

Dans tous les cas, nous recherchons les orientations, et les valeurs du champ magnétique correspondantes, pour lesquelles les écartements entre deux paires de niveaux de chacun des deux ions paramagnétiques étudiés sont égaux. La relaxation est observée dans ces conditions où la probabilité de cross relaxation est maximum, et dans d'autres, pour lesquelles les fréquences de résonance des deux ions sont différentes.

Les courbes représentant la variation du temps de relaxation T_1 avec l'orientation sont tracées à 4,2 °K. Nous étudions la variation de T_1 avec la température entre 1,3 et 4,2 °K aux points de croisement des raies des deux ions et en dehors de ces points, pour de nombreux échantillons de dopages différents.

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, des hypothèses sont faites : modèle de Schumacher ⁽¹²⁾ Nisida ⁽⁹⁾, relaxation simultanée de deux systèmes de spins, influence des paires ou de triades d'ions.

1ère Partie

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE 1

FABRICATION DES MONOCRISTAUX

Les techniques de fabrication des rubis sont nombreuses actuellement. La plus ancienne est celle proposée par Verneuil ⁽¹⁰⁾. C'est une méthode de fusion de poudre d'alumine, dopée avec de l'oxyde de chrome, dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Depuis le premier montage de Verneuil, ce procédé, qui est le plus couramment employé en joaillerie et en horlogerie, a été perfectionné pour la production de cristaux ayant les qualités requises pour les lasers.

Les rubis peuvent aussi être fabriqués en phase vapeur ⁽¹³⁾. On utilise des halogénures d'aluminium et de chrome ⁽⁵⁾.

La recristallisation à partir d'un solvant ⁽¹⁴⁾, la synthèse hydrothermale ⁽¹⁵⁾ et la technique de la zone flottante ⁽¹⁶⁾ ne permettent en général pas d'obtenir des résultats excellents. La recristallisation en phase solide ⁽¹⁷⁾ donne des cristaux de bonne qualité, mais elle demande des conditions de température et de pression très difficiles à réaliser.

La méthode de tirage de Czochralski ⁽¹⁸⁾ est aussi utilisée depuis quelques temps pour l'obtention des rubis.

Nous avons choisi le procédé classique de Verneuil.

1. - Préparation des poudres :

=====

Il est nécessaire de disposer de poudre d'alumine très pure, constituée de particules de dimensions excessivement faibles. Aussi, utilisons-nous celle fournie par "Le Rubis Synthétique des Alpes" ou par Baïkowsky . De plus, pour la fabrication des cristaux contenant du chrome, nous achetons aussi de la poudre d'alumine dopée avec de l'oxyde de chrome, que nous diluons avec de l'alumine pure, afin d'obtenir les concentrations désirées.

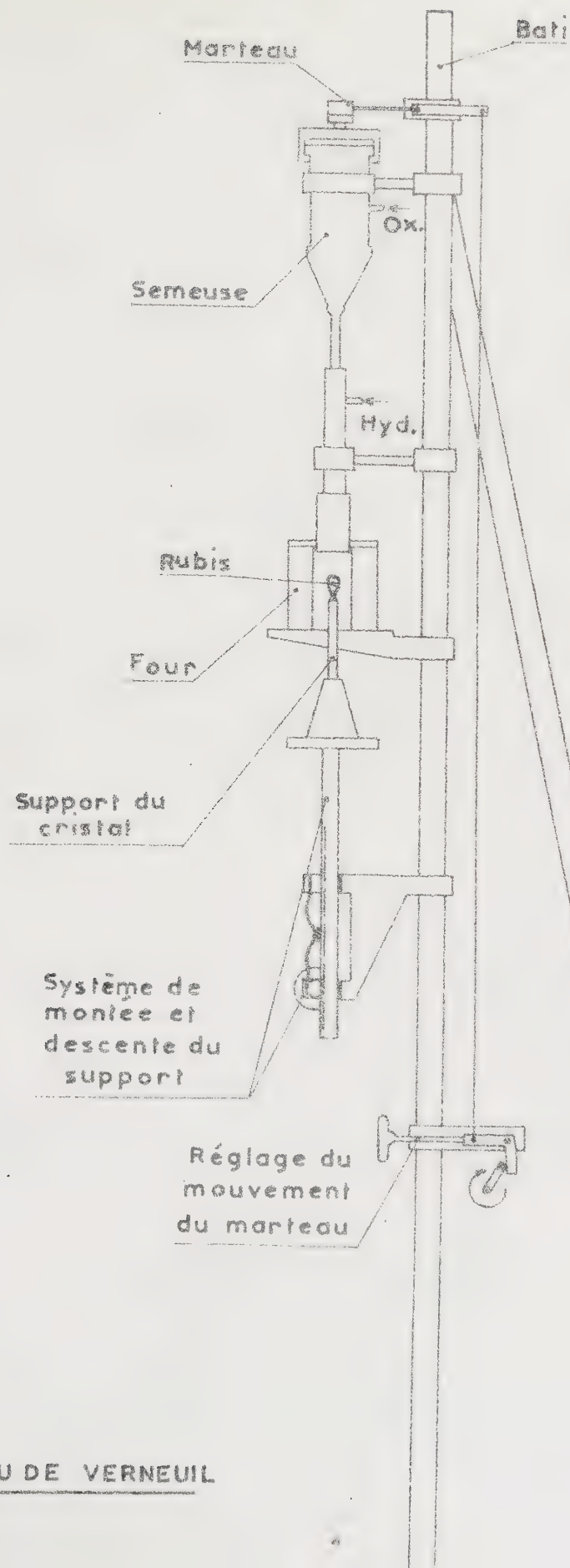
Dans le cas des ions étudiés autres que Cr^{3+} , nous employons des oxydes métalliques pulvérulents de très haut degré de pureté.

Les poudres sont pesées et placées dans un mélangeur. Ce dernier est constitué d'un récipient cylindrique en verre, dans lequel sont disposées des palettes également en verre. Elles sont fixes par rapport à son couvercle. Entraîné par des rouleaux, l'ensemble tourne autour de son axe. Nous obtenons ainsi des mélanges très homogènes.

2. - Chalumeau de Verneuil :

=====

C'est un chalumeau vertical à oxygène et à hydrogène . Il est représenté sur la figure 1. La poudre est introduite dans la "semeuse", qui est un récipient dont la partie inférieure est un tamis. Un marteau, le frappant périodiquement, provoque la chute de l'alumine dans la flamme. L'amplitude et la fréquence du mouvement de ce dernier sont réglables. Ce mode de distribution discontinue paraît essentiel pour l'obtention de cristaux homogènes. Le mélange pulvérulent tombe sur un support en alumine frittée. Un four, également en alumine frittée, entoure la flamme et la partie supérieure du support. Une petite fenêtre permet de contrôler la température, et d'observer la croissance de la pierre.



CHALUMEAU DE VERNEUIL

Figure: 1

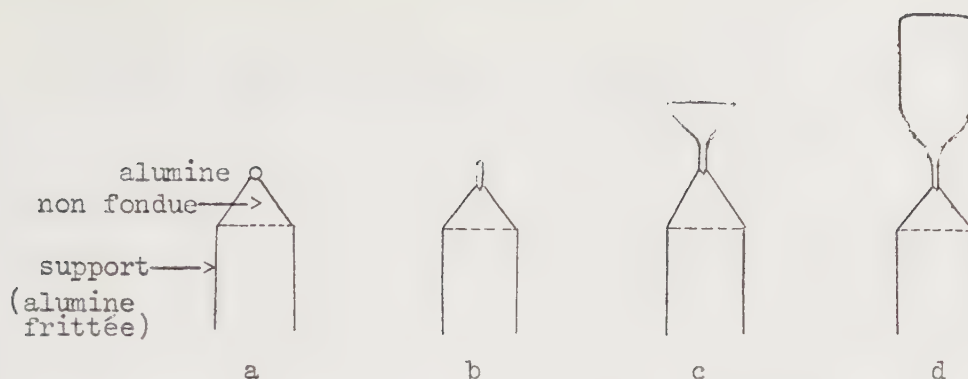


Schéma de la genèse d'un rubis

Figure : 2

Au début de la cristallogenèse, on laisse tomber un peu de poudre dans la flamme, pour former un petit cône non fondu. Puis, on règle le débit d'oxygène afin d'obtenir la fusion de la poudre. Une petite goutte d'alumine apparaît, (figure : 2 - a) . La surface de contact entre le rubis et l'alumine non fondue doit être la plus faible possible, pour obtenir un monocristal et minimiser les tensions internes.

La perle initiale évolue vers une forme cylindrique de faible diamètre (figure : 2 - b) . On augmente alors très progressivement et régulièrement le débit d'oxygène en laissant le support fixe. Le diamètre de la pierre croît ainsi (figure : 2 - c) . lorsque la dimension désirée est obtenue, les débits des gaz restant constants, on baisse lentement le rubis qui devient alors cylindrique. Le cristal obtenu, appelé "boule" a la forme bien connue représentée sur les figures 2 - d et 3.

3. - Préparation des échantillons :

=====

a) Orientation :

L'axe optique du cristal fait souvent un angle de 60°

avec celui de la "boule" . (Figure : 3)

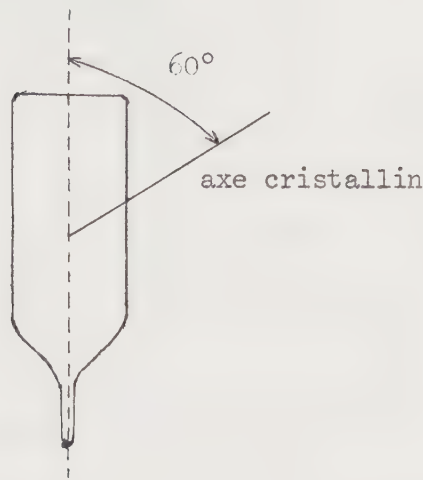


Figure : 3

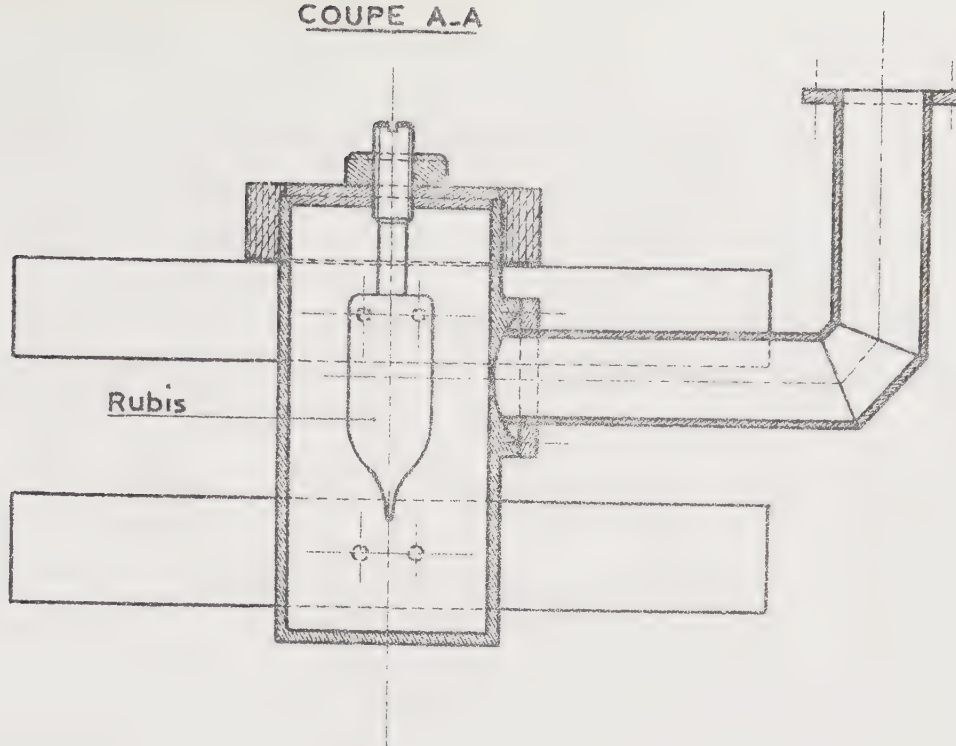
Si l'on brise la petite pointe formée au début de la croissance du rubis, ce dernier se partage en deux parties, suivant un plan, qui, en général, contient l'axe optique.

Si le cristal de corindon contient un ion donnant des raies détectables à la température ordinaire, nous déterminons l'axe par R.P.E.

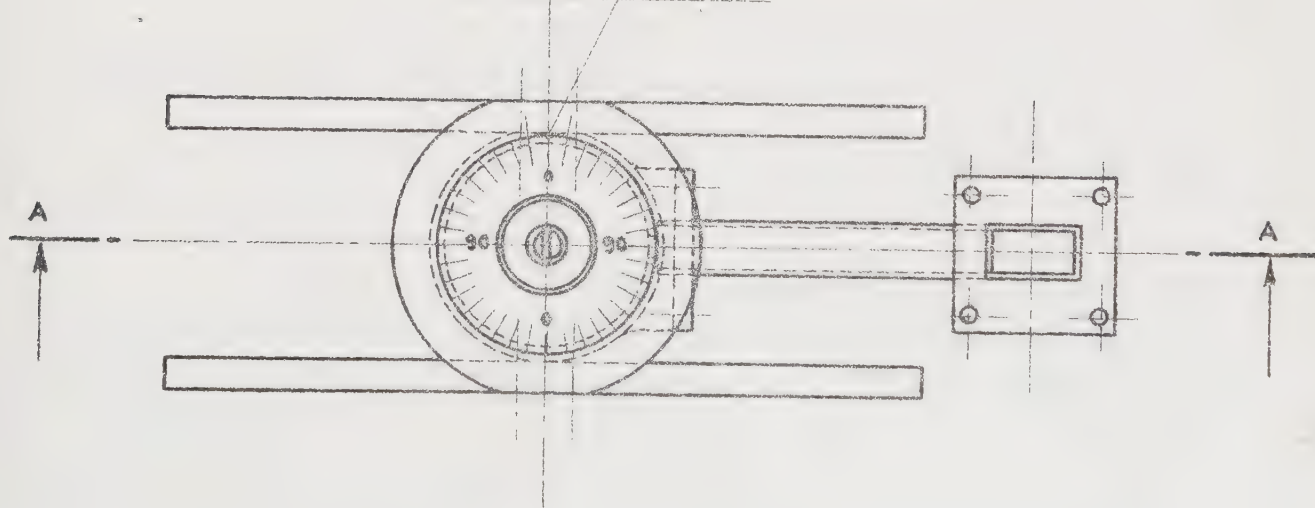
Pour ceci, nous utilisons une cavité cylindrique résonnant dans la bande X, sur le mode TE_{014} ⁽¹⁹⁾ (Figure : 4) . Son diamètre est de 54 mm . La présence du rubis ne perturbe pas trop sa fréquence de résonance. Elle est maintenue fixe par rapport aux pièces polaires. Son couvercle mobile porte une graduation en degrés, se déplaçant devant un repère lié à la direction du champ magnétique statique.

Le cristal est collé sur un support fixé au couvercle. Son orientation par rapport à la direction du champ magnétique peut ainsi être déterminée. Le diagramme des raies, qui a une période de 180°, permet de trouver un plan contenant l'axe. L'ensemble couvercle-échantillon s'adapte sur une boîte cubique démontable, remplie de cire fondue, de telle sorte que le plan recherché soit

COUPE A-A



Vernier au $\frac{1}{10}$ de degré



CAVITE D'ORIENTATION

Figure : 4

parallèle à l'une de ses faces. Il en résulte un bloc facile à usiner, convenablement orienté par rapport au rubis. Il est alors découpé avec une scie diamantée, suivant un plan qui contient l'axe.

Si l'on désire un échantillon ayant une arête dont la direction coïncide avec celle de l'axe cristallin, l'opération est effectuée une deuxième fois.

La précision est de l'ordre de $0,5^\circ$.

b) Forme des échantillons étudiés :

En général, les échantillons les moins concentrés sont taillés en forme de petits parallélépipèdes de dimensions $4 \times 5 \times 6$ mm. L'axe cristallin est dans la plus grande face. Le volume des rubis plus fortement dopés est moindre, le nombre de centres paramagnétiques ne devant pas être trop grand pour la mesure des temps de relaxation.

c) Dosage des cristaux :

Toutes les concentrations sont exprimées en ions par rapport au nombre d'ions Al^{3+} . Nous les donnons en p.p.m. ou $\times 10^{-6}$.

Les dosages ont été effectués par différentes méthodes, dans plusieurs Laboratoires, suivant les ions à analyser.

Pour le chrome et le fer, quelques échantillons furent dosés au "Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble" et au "Rubis Synthétique des Alpes" par méthode spectrographique, et à "l'Atome Industriel" par activation.

D'autre part, nous avons déterminé la teneur en ions Cr^{3+} et Fe^{3+} de tous nos cristaux par R.P.E. Pour ceci, nous utilisons une cavité cylindrique TE₁₁₂.

L'échantillon est placé sur un support en plexiglass contenant une petite quantité de DPPH. La rotation de l'électro-aimant par rapport à un axe vertical permet d'obtenir facilement la position $\theta = 90^\circ$, où la direction du champ magnétique statique est perpendiculaire à l'axe du cristal. Nous déterminons les concentrations à partir du rapport des surfaces des raies de l'ion étudié à celle de la raie du DPPH, lorsque $\theta = 90^\circ$.

En général, les résultats obtenus par les différents procédés sont cohérents.

Ce n'est pas toujours le cas des données recueillies pour le vanadium et le nickel. Tous les cristaux contenant ces deux ions ont été analysés à la C.G.E. par fluorescence X. Quelques dosages ont aussi été effectués à l'Atome Industriel, et aux Laboratoires de Minéralogie et de Médecine de l'Université de Clermont-Ferrand. La C.G.E. a étudié le magnésium par spectrographie de masse.

Les mesures sont difficiles. La précision donnée est souvent de 10 %.

d) Comparaison de nos "rubis purs" avec d'autres échantillons fabriqués aussi par la méthode de Verneuil ou par celle de Czochralski :

Une étude expérimentale des largeurs de raies et des temps de relaxation de Cr^{3+} , dont quelques résultats sont donnés dans la 2ème partie, a permis de conclure que la qualité des échantillons de rubis purs que nous fabriquons est tout à fait comparable à celle des cristaux d'autres provenances, obtenus aussi par la méthode de Verneuil, ou par celle de Czochralski.

C H A P I T R E 2

APPAREILLAGE POUR LA MESURE DES TEMPS DE RELAXATION
PAR LA METHODE DE SATURATION PAR IMPULSIONS,
A 9300 MHz, AUX BASSES TEMPERATURES.

Parmi toutes les méthodes de mesures de temps de relaxation : saturation progressive, saturation par impulsions ^{(20) (21) (22)}, saturation avec modulation sinusoïdale du champ hyperfréquence ⁽²³⁾, passage adiabatique rapide ⁽²⁴⁾, échos de spins ^{(25) (26)}, nous avons choisi celle de saturation par impulsions. Nous utilisons une détection superhétérodyne.

1. - Dispositif hyperfréquence et électronique :

=====

Les mesures sont effectuées à 9300 MHz.

Rappelons tout d'abord, très brièvement, le principe de la méthode employée. On sature la raie de résonance paramagnétique électronique à l'aide d'un klystron de puissance fonctionnant en impulsions. Entre deux impulsions, on observe la réapparition du signal pour une énergie hyperfréquence d'"interrogation" très faible.

Un schéma du montage est représenté sur la figure : 5 .

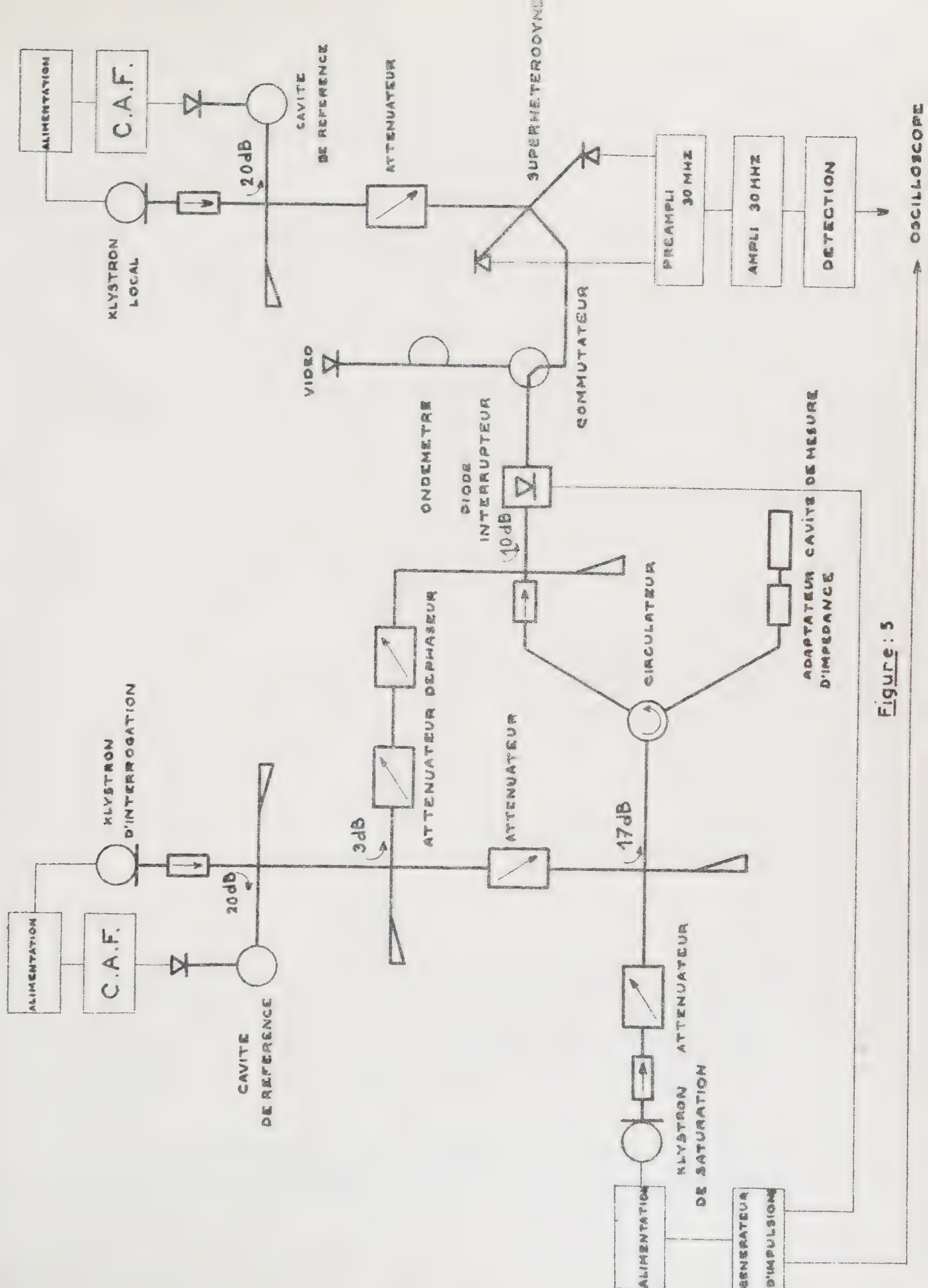


Figure: 5

a) Branche de saturation :

La puissance de saturation est donnée par un klystron Varian V 58 placé dans un bain d'huile, refroidi par une circulation d'eau. On peut ainsi obtenir environ 500 mW à 9300 MHz.

Le klystron étant réglé sur la fréquence de résonance de la cavité de mesure, on augmente sa tension réflecteur de 50 V, valeur telle qu'il n'oscille plus, et on lui applique des impulsions de - 50 V fournies par un générateur Tektronix (Figure : 6)

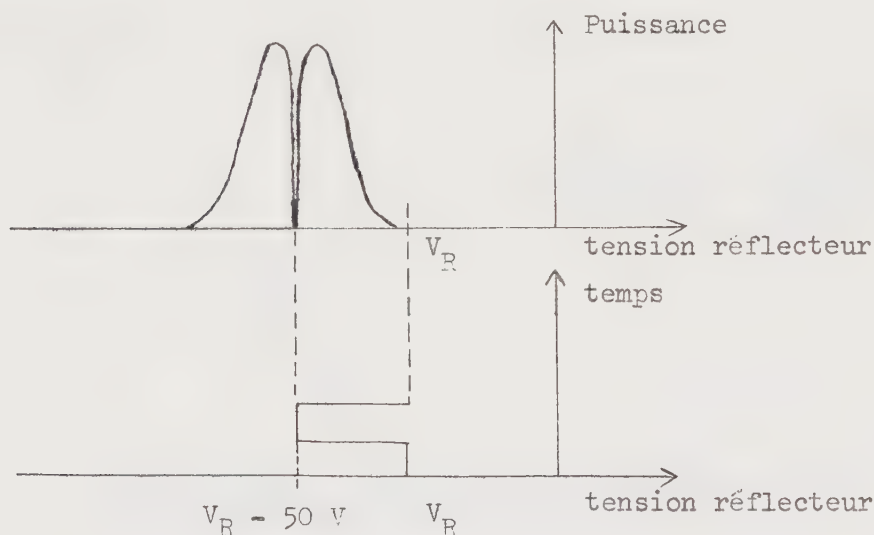


Figure : 6

La largeur des impulsions peut varier de 0,01 à 100 ms, et leur période de récurrence de 0,1 ms à 10 s. La plupart des mesures ayant servi à tracer les courbes de temps de relaxation données dans ce mémoire ont été effectuées avec un temps de saturation compris entre 10 et 100 ms.

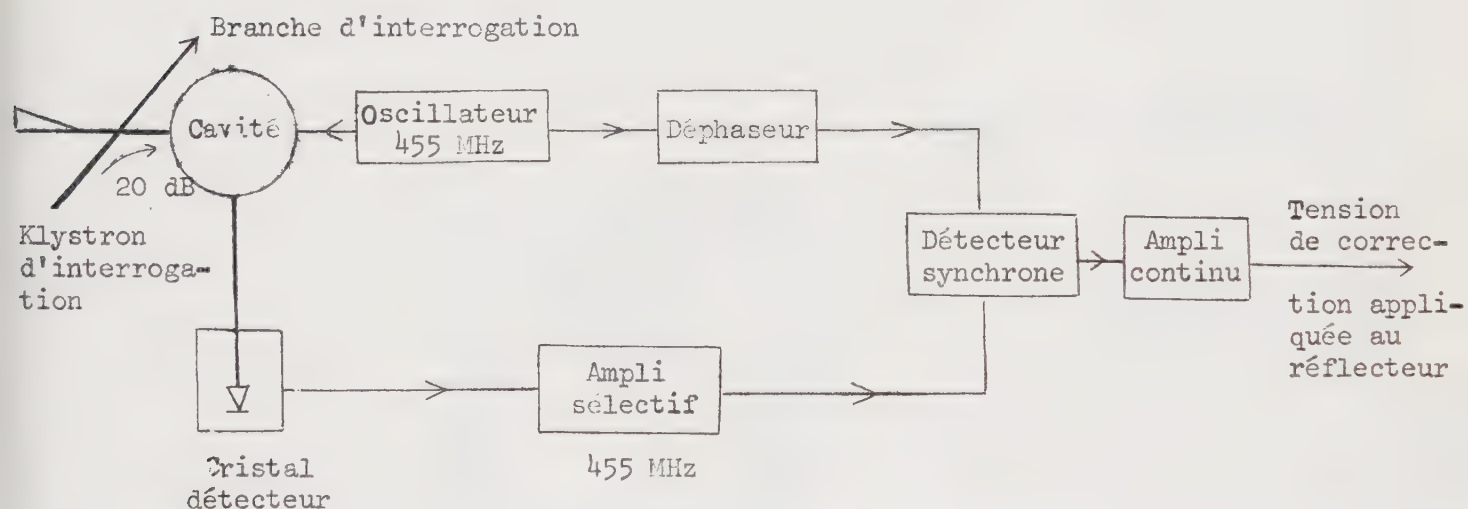
Un circulateur à trois branches, précédé d'un isolateur à ferrite et d'un atténuateur variable étalonné, transmet l'énergie

à la cavité de mesure. Cette dernière est placée à l'intérieur d'un cryostat. Elle sera décrite dans le paragraphe 2.

Le signal réfléchi est dirigé sur le mélangeur du récepteur superhétérodyne.

b) Stabilisation du klystron d'interrogation :

La puissance d'interrogation est fournie par un klystron 2K25 stabilisé par modulation de la fréquence de résonance d'une cavité de référence ⁽²⁷⁾. Le schéma de principe est donné sur la figure 7.

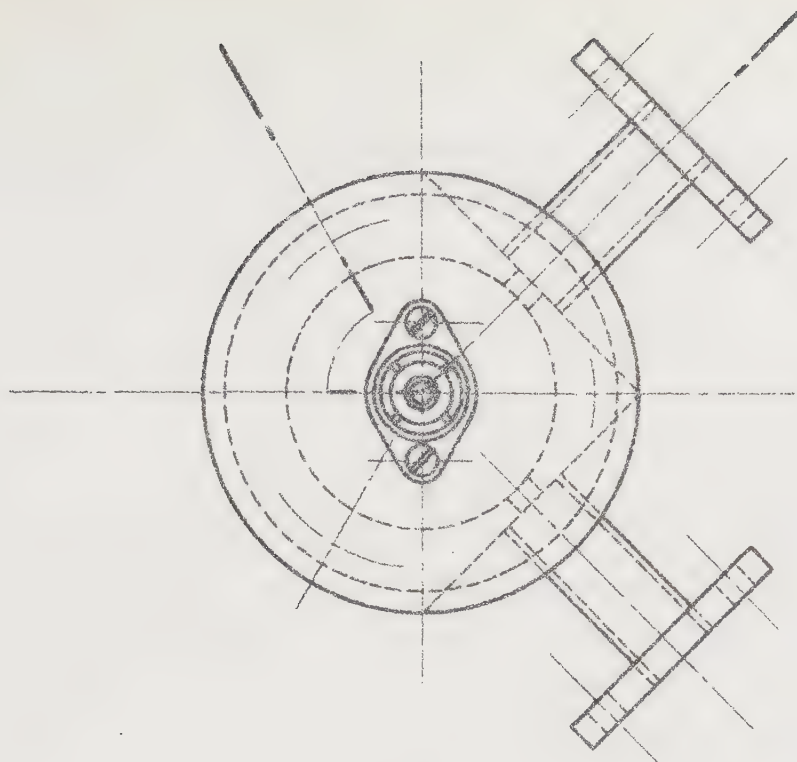


Stabilisation du klystron d'interrogation.

Figure : 7

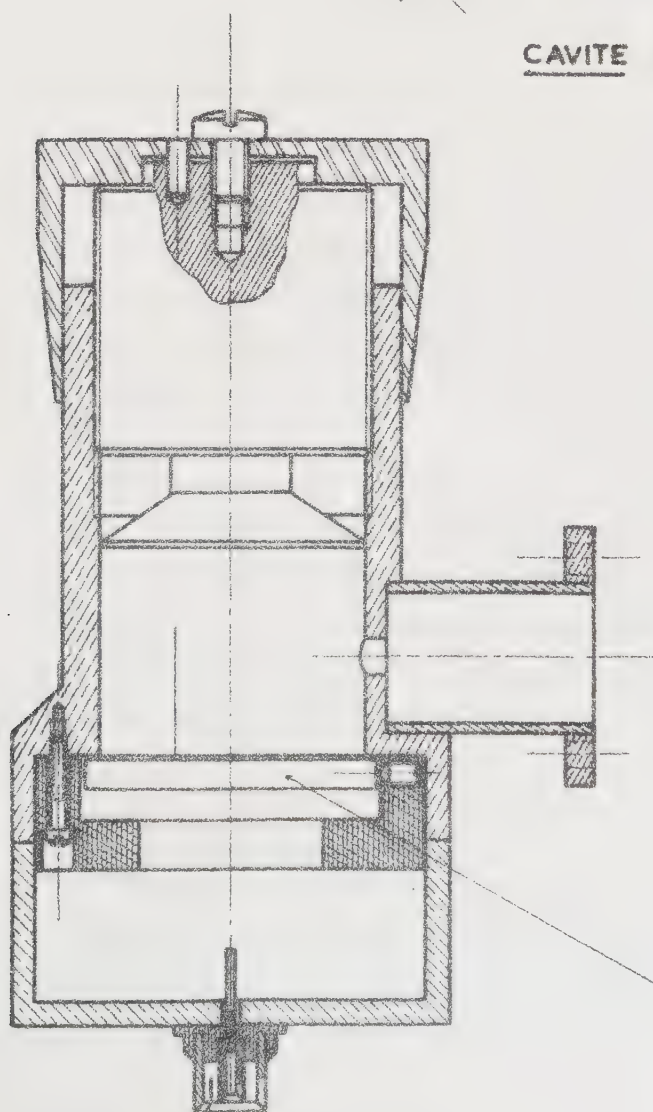
La cavité est cylindrique et résonne sur le mode TE_{011} .

Un disque métallisé de titanate de baryum en constitue le fond (Figure : 8). Il est excité par un oscillateur à 455 kHz. Le reste du montage électronique : amplificateur sélectif à trois étages, détecteur synchrone, amplificateur à courant continu,



CAVITE DE STABILISATION

Figure: 6



Disque de titanate
de baryum

est classique, et analogue à celui utilisé pour la correction automatique de fréquence par modulation du réflecteur.

Le montage, d'un emploi très commode, évite cette dernière et donne une excellente stabilité.

c) Branche d'interrogation :

La moitié de l'énergie provenant du klystron 2K25, celle d'interrogation, est dirigée vers la cavité de mesure. Après avoir traversé un atténuateur variable étalonné, elle est envoyée dans le circuit commun à la saturation et à l'interrogation, au moyen d'un coupleur directif à 17 dB placé avant le circulateur. La puissance d'interrogation utilisée est en général voisine de 10^{-2} μ W.

d) Branche de réinjection :

La deuxième partie de l'énergie est réinjectée à la sortie du circulateur. Cette branche du montage comporte un atténuateur variable, et deux déphaseurs permettant d'obtenir une rotation de phase de 0° à 360° . On peut disposer ainsi d'une onde en phase avec le faible signal d'absorption réfléchi par la cavité, et d'amplitude très supérieure, pour éliminer l'effet de la dispersion.

Le montage comporte un commutateur hyperfréquence, qui donne la possibilité de travailler soit en détection superhétérodyne, soit en vidéo. Dans ce dernier cas, la branche de réinjection sert aussi à polariser le cristal détecteur. Les premières mesures furent effectuées dans ces conditions. Le signal de relaxation était amplifié par un amplificateur à courant continu d'excellentes performances.

e) Détection superhétérodyne :

Un troisième klystron, type 2K25, dont la fréquence est stabilisée de façon à présenter une différence de 30 MHz avec celle

des deux autres, fournit l'onde locale. Le signal recueilli à la sortie des cristaux détecteurs, type Microwave MA 4125 A, est amplifié par un amplificateur à 30 MHz, de bande passante 2 MHz et de gain 60 dB. Après détection, il est observé et photographié sur l'écran d'un oscilloscope Tektronix 545A synchronisé avec les impulsions.

La linéarité du système est meilleure que 1% .

Synchronisé avec les impulsions, un interrupteur à diode hyperfréquence AEL SWB 162 B, placé avant les cristaux détecteurs, permet de disposer d'une atténuation de 20 dB, évitant ainsi la saturation du récepteur durant le fonctionnement du klystron de puissance.

f) Synchronisation des klystrons de saturation et

d'interrogation :

Le klystron de saturation doit évidemment rester accordé sur la fréquence de résonance de la cavité de mesure. Mais son fonctionnement en impulsions rend très difficile l'emploi d'un stabilisateur classique. Nous avons pensé qu'il était préférable de maintenir sa fréquence constante par rapport à celle du klystron d'interrogation. Ceci nous a conduit à commencer la réalisation d'un système de synchronisation des deux klystrons.

g) Champ magnétique :

Nous utilisons un électroaimant Pontier monté sur un support orientable permettant sa rotation de 360° autour d'un axe vertical. Ainsi, il est possible de faire varier l'angle de l'axe du cristal avec le champ magnétique et de le repérer à l'aide d'un vernier au quart de degré.

Le courant magnétisant est fourni par une alimentation régulée mise au point au Laboratoire ⁽²⁸⁾. Elle permet sa variation de 0 à 30 Ampère (valeur maximale admissible par l'électroaimant), en une seule gamme, de façon parfaitement continue, avec une stabilité

relative à long terme meilleure que 10^{-4} . L'alimentation comprend un stabilisateur auxilliaire qui donne une stabilité à court terme de 10^{-6} .

h) Spectres R.P.E. et largeurs de raies :

L'enregistrement des spectres R.P.E. et la mesure des largeurs de raies sont effectués à l'aide d'un montage avec détection synchrone à 80 Hz.

Le balayage lent est obtenu par un dispositif entièrement électronique faisant varier la tension de référence de l'alimentation de l'électroaimant (29).

2. - Sonde de mesures :

=====

La cavité (figure : 9) est une portion de guide en cuivre de longueur λ_g , ce qui correspond au mode TE_{012} . Cette forme rectangulaire est imposée par le volume réduit dont nous disposons à l'intérieur du cryostat.

Pour minimiser les pertes thermiques, elle est reliée au reste du montage hyperfréquence par un guide d'onde en alliage inoxydable amagnétique.

Elle est couplée par un iris. L'adaptation du couplage est obtenue de manière classique. Pour cela, une tige métallique de faible diamètre, perpendiculaire à la grande face du guide, se déplace devant l'iris (30).

La longueur de la cavité est réglable à l'aide d'un piston mobile, ce qui permet de travailler à fréquence rigoureusement constante, condition nécessaire pour l'étude des points de croisement des raies de deux ions. Toutes nos mesures ont été effectuées à 9300 MHz.

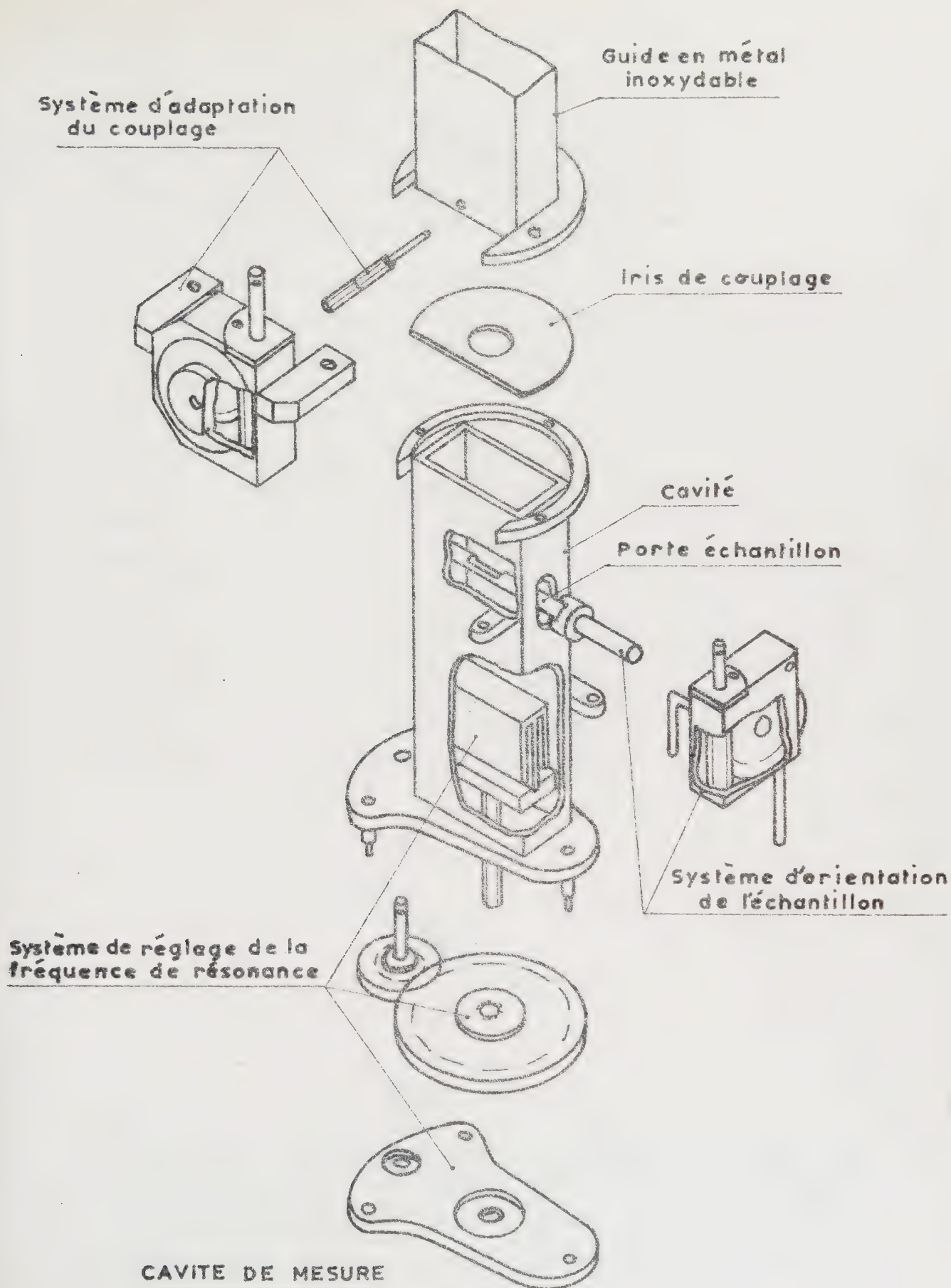


Figure: 9

Le support du cristal est un cylindre de téflon disposé au centre de la cavité et d'axe parallèle au grand côté du guide. L'échantillon est collé dans un évidement prévu à cet effet, tel qu'il soit placé au maximum du champ hyperfréquence.

L'orientation d'un cristal par rapport à la direction du champ continu est obtenue à l'aide de trois mouvements de rotation autour de trois axes trirectangles. Le premier, déjà mentionné, est réalisé en faisant tourner l'électroaimant autour d'un axe vertical. Un système d'engrenages et de glissières agissant sur le porte-échantillon permet d'effectuer les deux autres rotations (Figure : 9). Dans le cas d'un rubis possédant une symétrie cylindrique (dopé au chrome ou avec un ion dont la valeur du spin électronique est inférieure à 2), deux mouvements suffisent pour faire coïncider l'axe du cristal avec la direction du champ magnétique : celui de l'électroaimant et celui du support autour de son axe. Si la symétrie n'est pas cylindrique (corindon dopé au fer ou avec un ion dont la valeur du spin électronique est supérieure ou égale à 2), il est alors nécessaire d'utiliser le troisième mouvement, qui fait pivoter le support autour du troisième axe (Figure : 10).

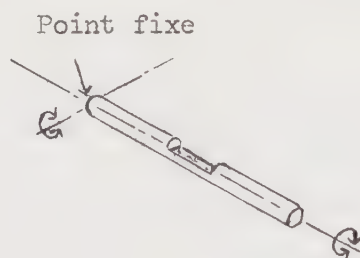


Figure : 10

Le cristal étant en général préorienté, avec son axe dans la plan horizontal, les rotations du porte-échantillon correspondent à des variations angulaires très faibles par rapport à sa position normale.

Pour chaque manipulation, nous pouvons ainsi terminer l'orientation du cristal avec le plus de précision possible. Dans le cas d'un rubis, nous cherchons à le placer de telle sorte que son axe soit parallèle à la direction du champ magnétique statique, en déterminant la position correspondant à la valeur maximale de ce dernier, pour la raie $-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$ de Cr^{3+} . Dans ces conditions, l'axe cristallin est dans un plan horizontal. La variation de l'angle θ qu'il fait avec le champ continu s'obtient en tournant l'électro-aimant.

Les commandes des différents dispositifs de réglage de la cavité et du porte-échantillon sont placées sur le couvercle du cryostat de façon très accessible. Les liaisons, effectuées par des tubes en métal inoxydable, sortent du cryostat par des passages étanches.

Plusieurs résistances sont disposées le long de la cavité ou du guide pour la mesure de la température.

Lors des études à 4,2 °K, pour éviter les perturbations créées par l'ébullition de l'hélium, nous enfermons la cavité dans une enceinte étanche, constituée de deux parties soudées à l'alliage de Wood.

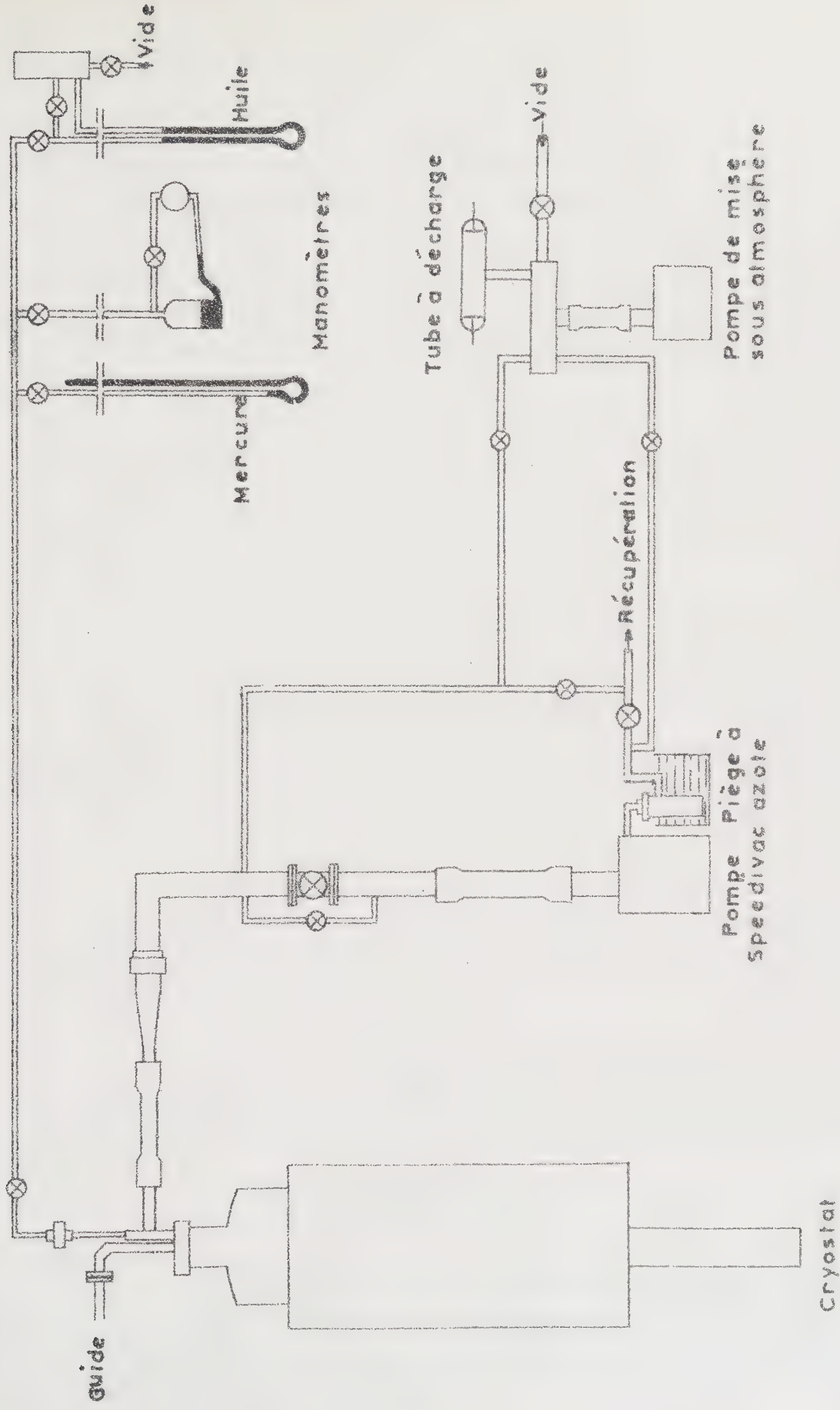
3. - Dispositif de pompage sur l'hélium liquide.

=====

Mesure de la température :

=====

Une variation de la température entre 4,2 et 1,3 °K est effectuée par pompage sur l'hélium liquide. Le dispositif réalisé est représenté sur la figure 11. Une pompe Speedivac ED 500, de débit égal à 30 m³/h, permet d'abaisser la pression dans le cryostat. L'état d'équilibre pression-température désiré est obtenu à l'aide de deux vannes de diamètres différents montées en parallèle : une vanne Speedivac $\frac{1}{4}$ " pour les pressions supérieures à 20 mm de mercure et une vanne Speedivac 1 $\frac{1}{2}$ " pour les pressions inférieures.



DISPOSITIF DE POMPAGE

Figure:11

Trois manomètres sont en communication avec le cryostat pour le contrôle de la pression régnant au dessus du bain d'hélium. Un manomètre à mercure permet de la mesurer lorsque la température est comprise entre 4,2 et 2 °K . Pour les températures inférieures, c'est un manomètre à huile qui est utilisé, le premier ne donnant plus assez de précision. La stabilité de l'équilibre est contrôlée par un manomètre différentiel. La pression p étant connue, la loi $T = f(p)$ donne la température T .

Celle-ci peut être déterminée également à partir de la valeur de résistances à couches de carbone disposées en différents points du montage. Nous avons tracé leurs courbes d'étalonnage $R = f(T)$.

La précision des mesures est supérieure au $1/10^{\circ}$ de degré.

Deux résistances sont placées sur la cavité, l'une d'elles au niveau de l'échantillon, pour déceler un éventuel gradient de température. Celui-ci a été trouvé nul pour toutes nos manipulations. Une troisième résistance est utilisée pour la détermination du niveau de l'hélium liquide.

Au cours d'une expérience préliminaire, la mesure d'une résistance mise à la place de l'échantillon a permis de vérifier que la valeur de la température à l'extérieur de la cavité était égale à celle du rubis étudié.

La deuxième pompe mentionnée sur la figure 11 sert à la mise du montage sous atmosphère d'hélium, avant le pompage. La vanne de dérivation (by pass) permet la récupération du gaz lors de l'arrêt.

4. - Conditions opératoires :

=====

Il est évident que la linéarité du récepteur, la stabilité de la fréquence microondes, le découplage entre les impulsions de saturation et le niveau d'interrogation, sont des conditions essentielles pour la précision des mesures.

Il en est d'autres, aussi importantes, relatives aux puissances de saturation (impulsion suffisante pour saturer la raie) et d'interrogation (très faible niveau), à l'adaptation de la cavité et au nombre de centres paramagnétiques.

a) Puissances de saturation et d'interrogation :

Supposons que le système de spins étudié possède deux niveaux dont la différence de population est n . A l'équilibre thermique, on a $n = n_0$. L'équation d'évolution des populations a la forme bien connue :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2wn$$

si w est la probabilité par unité de temps que le champ hyperfréquence induise une transition, et T_1 le temps de relaxation spin_réseau.

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{n_0}{T_1} - \frac{(1 + 2wT_1)n}{T_1} \\ &= \frac{n_0}{T_1} - \frac{n}{ST_1} \quad \text{si l'on pose : } S = \frac{1}{1 + 2wT_1} \\ &= \frac{Sn_0 - n}{ST_1} \end{aligned}$$

En intégrant :

$$n - Sn_0 = K \exp \left(- \frac{t}{ST_1} \right)$$

où K est une constante qui dépend des conditions initiales.

- Pendant la durée de l'impulsion de saturation :

Quand $t = 0$ $n = n_0$ d'où : $K = (1 - S) n_0$

$$\begin{aligned} n &= (1 - S) n_0 \exp\left(-\frac{t}{ST_1}\right) + Sn_0 \\ &= Sn_0 \left[1 + \left(\frac{1}{S} - 1\right) \exp\left(-\frac{t}{ST_1}\right) \right] \\ &= \frac{n_0}{1 + 2wT_1} \left[1 + 2wT_1 \exp\left(-\frac{1 + 2wT_1}{T_1} t\right) \right] \end{aligned}$$

w doit être très grand devant $\frac{1}{T_1}$

Dans ces conditions, on arrive rapidement à l'équilibre :

$$n = \frac{n_0}{1 + 2wT_1} = Sn_0$$

n est très inférieur à n_0 .

La puissance et la durée de l'impulsion nécessaire pour la saturation, sont liées à la valeur du temps de relaxation à mesurer.

- Pendant l'"interrogation" c'est-à-dire la réapparition du

signal :

On part donc pratiquement de $n = 0$ pour atteindre l'état d'équilibre quand le temps t est infini. Il est tel que :

$\frac{dn}{dt} = 0$ ce qui correspond à une différence de population

$$n'_0 = Sn_0 = \frac{n_0}{1 + 2wT_1}$$

Lorsque $t = 0$ $n \approx 0$

ce qui donne : $K = - Sn_0$

$$n = Sn_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{ST_1}\right) \right]$$

Le système revient à l'équilibre avec une constante de temps :

$$\tau = ST_1 = \frac{T_1}{1 + 2wT_1}$$

Pour que la mesure donne effectivement le temps de relaxation T_1 , il faut que la puissance d'interrogation soit assez faible pour que w soit très inférieur à $\frac{1}{T_1}$.

On a alors : $\tau \approx T_1$ et $n'_0 \approx n_0$

Nous avons effectué la plupart de nos études en envoyant dans la cavité une puissance d'interrogation de quelques millièmes de microwatt.

b) Adaptation de la cavité et nombre de centres

paramagnétiques :

Si l'on se place dans les conditions de R.P.E., au centre de la raie, l'introduction du cristal dans la cavité entraîne une perte de puissance :

$$P = 2 \omega \chi'' \int_{\text{cristal}} H_1^2 dV$$

ω : pulsation hyperfréquence,

χ'' : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique,

H_1 : amplitude du champ hyperfréquence,

V : volume.

Le coefficient de surtension magnétique Q_m s'écrit :

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie emmagasinée dans la cavité}}{\text{énergie perdue par le cycle dans le cristal}}$$

On trouve (31) :

$$\frac{1}{Q_m} = 4\pi\eta\chi''$$

$$\eta \text{ est le facteur de remplissage : } \eta = \frac{\int_{\text{cristal}} H_1^2 dV}{\int_{\text{cavité}} H_1^2 dV}$$

$\frac{1}{Q_m}$ est proportionnel à la différence de population entre les niveaux n .

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{8\pi\eta \langle c^2 \rangle g(v_0)n}{h}$$

$\langle c^2 \rangle$: carré de l'élément de matrice caractéristique de la transition,

$g(v)$: fonction de forme de la raie,

$g(v_0)$: maximum de $g(v)$

Le coefficient de surtension propre de la cavité Q'_0 est alors tel que :

$$\frac{1}{Q'_0} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_m}$$

où Q_0 est le coefficient de surtension en l'absence de résonance.

Nous avons déjà écrit :

$$n = K \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + S n_0$$

Pendant le retour à l'équilibre après la saturation :

si $t = 0$, on a $n = n_i = K + Sn_0$

et si $t = \infty$, on a $n = n_f = Sn_0$

$$K = n_i - n_f$$

$$n = n_f + (n_i - n_f) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

La fonction $n(t)$ est représentée sur la figure 12

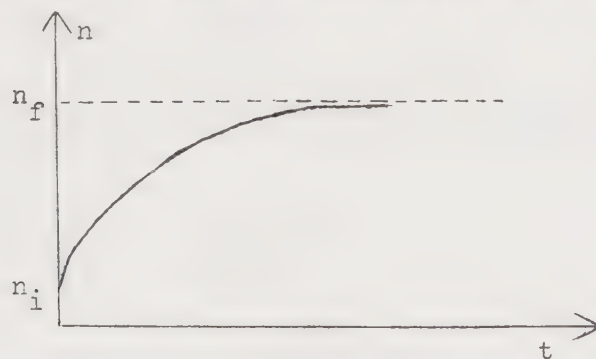


Figure : 12

$$\frac{1}{Q_m(t)} = \frac{1}{Q_f} + \left(\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_f} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Q_i et Q_f étant les coefficients de surtension magnétique quand t est respectivement nul ou infini.

Si la saturation est complète :

$$n_i = 0 \quad \frac{1}{Q_i} = 0$$

Le signal observé est proportionnel au coefficient de réflexion de la cavité $R(t)$. On a :

$$R = \frac{\beta - 1}{\beta + 1}$$

$$\beta \text{ est le coefficient de couplage : } \beta = \frac{Q'_0}{Q_c} = \frac{\frac{1}{Q_c}}{\frac{1}{Q'_0}}$$

si Q_c est le coefficient de surtension de couplage.

Donc :

$$R(t) = \frac{\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_o}}{\frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_o}}$$

$$= \frac{\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_o} - \frac{1}{Q_m(t)}}{\frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_m(t)}}$$

On sait que le coefficient de surtension apparent Q_L est tel que :

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_o}$$

$$R(t) = \frac{\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_o} - \frac{1}{Q_m(t)}}{\frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_m(t)}}$$

$$R(t) = \frac{\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_o} - \frac{1}{Q_f} - (\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_f}) e^{-\frac{t}{\tau}}}{\frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_f} + (\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_f}) e^{-\frac{t}{\tau}}}$$

Si $\frac{1}{Q_f}$ est grand, ou si la cavité est mal adaptée, la fonction observée n'est pas une exponentielle simple, mais une fonction d'exponentielles.

- Si la cavité est bien adaptée ($Q_o = Q_c$) et si la saturation

est totale ($\frac{1}{Q_i} = 0$)

$$R(t) = \frac{-\frac{1}{Q_f} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})}{\frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_f} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})}$$

- Si le nombre de centres paramagnétiques est assez faible

pour que $\frac{1}{Q_F}$ (qui est proportionnel à n) soit négligeable devant $\frac{1}{Q_L}$, on a :

$$R(t) = - \frac{Q_L}{Q_F} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Si toutes les conditions exprimées précédemment sont réalisées, on observe une exponentielle permettant la mesure de $\tau \approx T_1$.

Le signal ainsi obtenu sur l'écran de l'oscilloscope est photographié puis agrandi et reporté sur papier semi-logarithmique. La pente de la droite ainsi tracée permet de déterminer la constante de temps cherchée.

A titre d'exemple, la figure 13 montre les résultats obtenus, en coordonnées semi-logarithmiques, pour la mesure d'un

temps de 250 ms si $\frac{1}{Q_F} = \frac{1}{10} \frac{1}{Q_L}$

$$\frac{1}{Q_F} = \frac{1}{3} \frac{1}{Q_L}$$

$$\frac{1}{Q_F} = \frac{1}{2} \frac{1}{Q_L}$$

Dans le premier cas, la pente est sensiblement constante et donne $T_1 = 247$ ms. Mais dans les deux autres, on obtient une droite seulement lorsque t est supérieur à 300 ms, et la constante de temps mesurée alors, est plus faible que celle souhaitée.

5. - Sensibilité et précision du dispositif :

La sensibilité est meilleure que 10^{17} centres paramagnétiques.

Les auteurs utilisant la méthode de saturation par impulsions donnent leurs mesures à 10 % près.

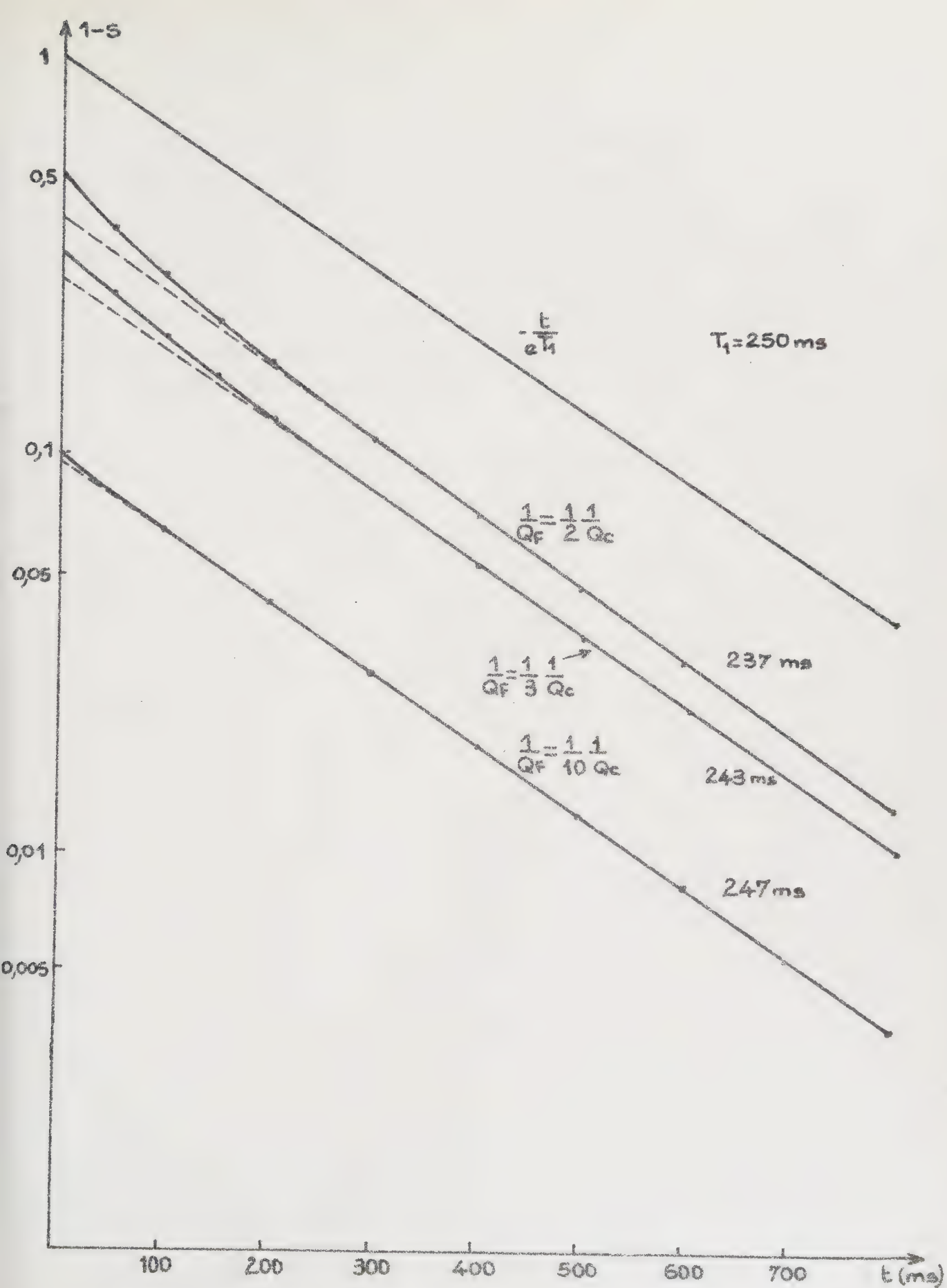


Figure : 13

C'est ce que nous obtenons en moyenne dans la plupart des cas. Mais la précision est en général supérieure pour les mesures du temps de relaxation des transitions présentant une seule constante de temps, comme celles de Cr^{3+} dans les rubis purs peu concentrés. Elle est plus mauvaise par contre pour la raie $\frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$ de Cr^{3+} en présence de Fe^{3+} , qui donne des signaux non exponentiels, ou pour les points de croisement des raies de Cr^{3+} et Ni^{3+} dans le cas de l'échantillon le plus concentré.

2ème Partie

ETUDE DES RUBIS PURS

C H A P I T R E 1

RAPPELS SUR LA R.P.E ET LES LARGEURS DE RAIES
DE Cr^{3+} DANS L'ALUMINE . PAIRES D'IONS Cr^{3+} .

1. - Molécule d'alumine (32 - 33 - 34) ===== :

La figure 14 représente une partie du réseau de l'alumine d'après Geschwind et Remeika (34).

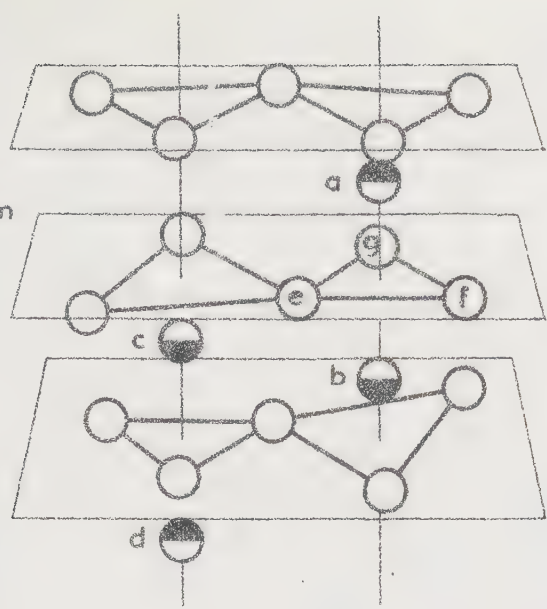
Les atomes d'aluminium et d'oxygène constituant une molécule de Al_2O_3 sont situés aux sommets d'un hexaèdre (a b e f g) dont l'axe ternaire est la droite reliant les deux atomes d'aluminium. Il existe deux sortes de molécules. Nous les notons : "type D" et "type G" (Figure : 15). On passe de l'une à l'autre par une opération de symétrie par rapport à un plan parallèle à l'axe, et contenant deux atomes d'oxygène.

Pour former le réseau, on dispose en chacun des sommets d'un rhomboèdre élémentaire une molécule de type D. Elles sont toutes placées parallèlement les unes aux autres, de telle sorte que les directions de leurs axes soient suivant celle de la diagonale principale du rhomboèdre. Celle-ci est l'axe du cristal (Figure : 15). On complète en mettant de la même façon des molécules de type G aux sommets d'un deuxième rhomboèdre élémentaire déduit du premier par une translation parallèlement à l'axe de la moitié de sa diagonale principale. La figure 16 représente une coupe du réseau par un plan $[11\bar{2}0]$ passant par les sommets ABA'B' du rhomboèdre. Les molécules de type G sont tracées avec des traits plus fins que ceux utilisés pour les molécules de type D.

↑↓ Axe du cristal

○ Atome d'oxygène

◐ } Atome d'aluminium



↔
[1010]

Figure : 14

↑↓ Axe du cristal

Molécule type G

Molécule type D

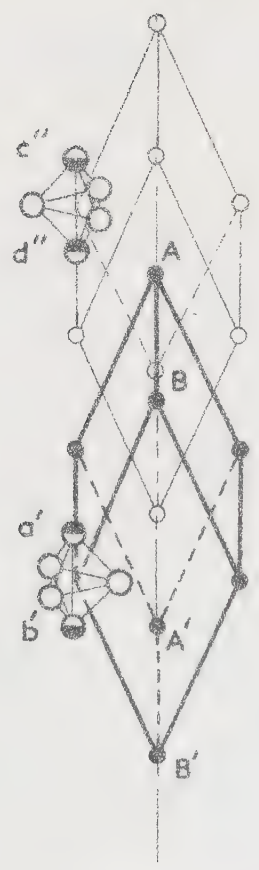
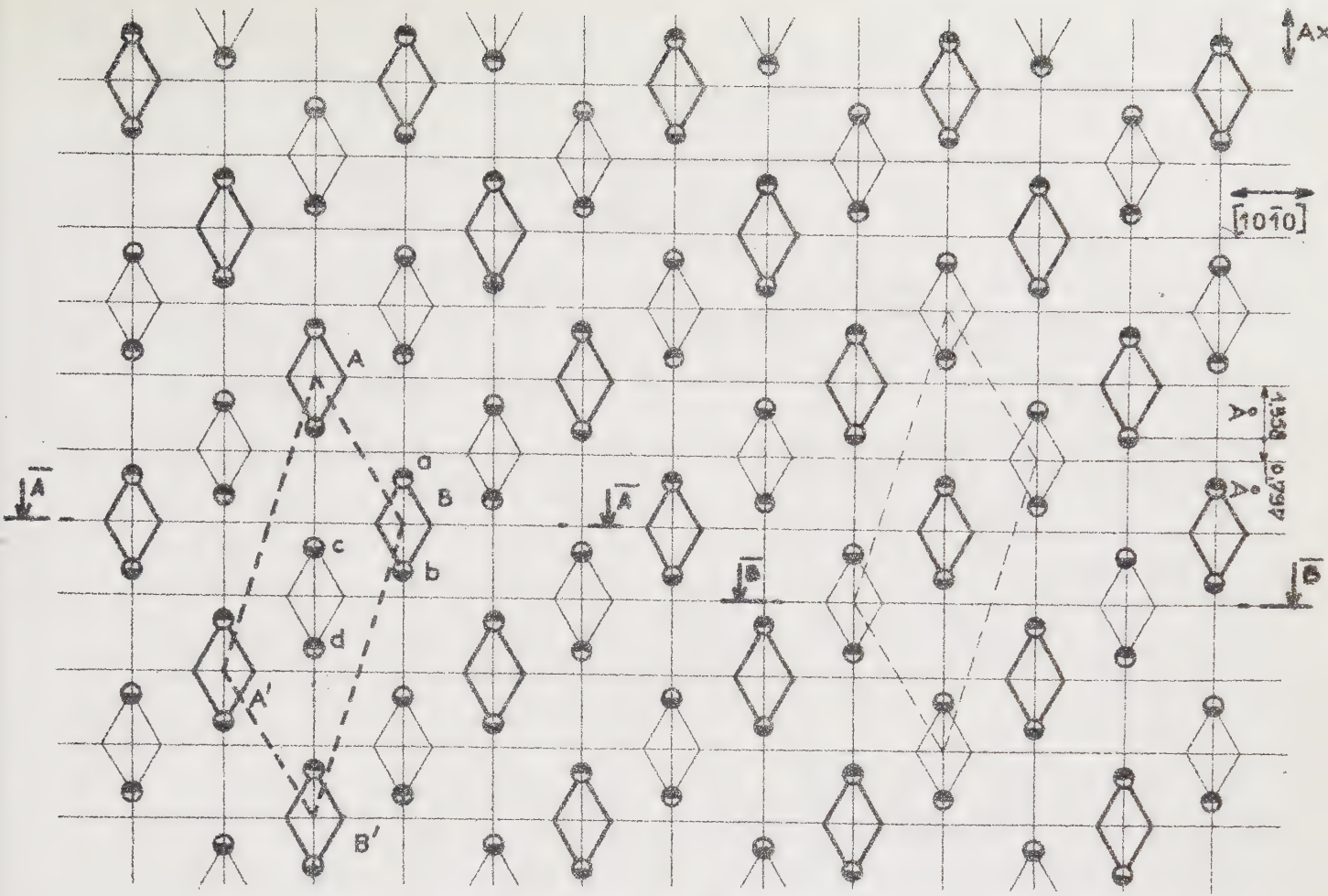
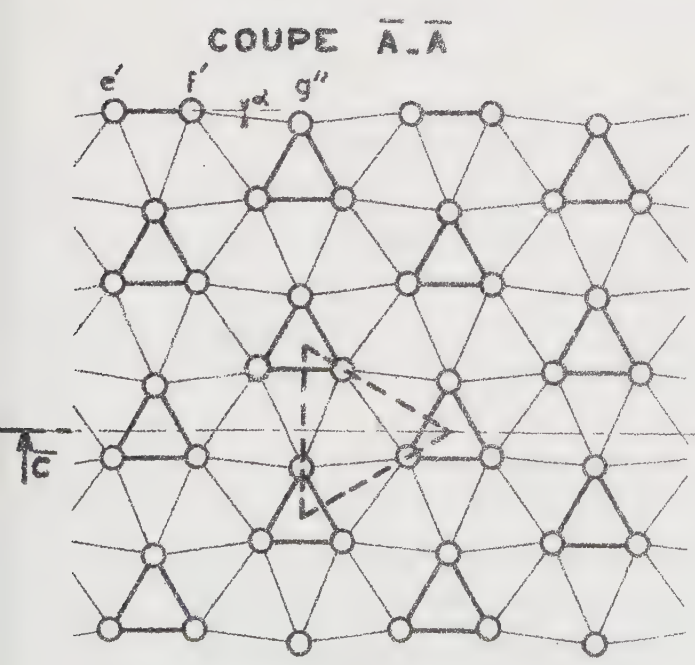


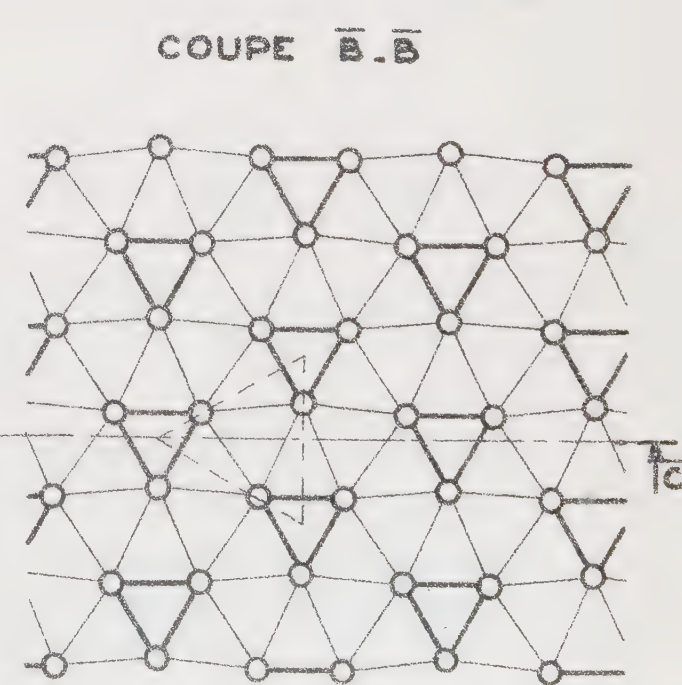
Figure : 15



(1) COUPE $\bar{C}.\bar{C}$



(2)



(3)

Figure: 16

Deux plans hexagonaux contenant des triangles d'atomes d'oxygène sont aussi tracés sur la figure 16.

Un ion Al^{3+} est entouré d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène. Il est dans un champ cristallin cubique auquel s'ajoute une faible composante à symétrie trigonale.

Il existe deux sites d'ions Al^{3+} , qui diffèrent par les directions de leurs axes cubiques, par exemple a et b sur la figure 14. Pour passer de l'un à l'autre, il faut effectuer une rotation d'environ 60° autour de l'axe du cristal. Si les ions Al^{3+} sont remplacés par des ions paramagnétiques de spin électronique supérieur ou égal à 2, les deux positions considérées sont inéquivalentes du point de vue magnétique.

Deux sites tels que b et c, situés entre deux plans adjacents d'oxygènes sont équivalents (figures 14 et 16). On peut amener b en c par une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe du cristal et passant par l'atome métallique, suivie d'une rotation de 60° autour de ce même axe. Ces deux opérations appliquées successivement à l'hamiltonien de spin relatif à l'interaction avec le champ cristallin, le laissent invariant.

Les deux sites d'ions a et b ne sont pas équivalents. On passe d'une position b à une position a, par une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe, et contenant l'atome métallique. Ceci change le signe de z, Oz étant pris parallèle à l'axe, et équivaut à une rotation de 60° . Une telle opération entraîne une variation de l'hamiltonien considéré.

Si l'ion remplaçant l'aluminium a un spin inférieur à 2, ce qui est le cas de Cr^{3+} , une rotation autour de Oz laisse le potentiel cristallin invariant en symétrie trigonale. Donc pour Cr^{3+} , tous les sites sont équivalents du point de vue magnétique. La symétrie est cylindrique, ce qui n'est pas vrai pour l'ion Fe^{3+} .

En réalité, un angle $\alpha = 4,3^\circ$ existe entre les droites reliant des atomes d'oxygène tels que e'f' et f'g" (Figure : 16). La rotation autour de Oz permettant de faire coïncider les deux systèmes d'axes cubiques est donc de $54,6^\circ$ au lieu de 60° . Les distances entre les atomes d'aluminium et d'oxygène sont égales à $1,988 \text{ \AA}$ et $1,845 \text{ \AA}$.

2. - Hamiltonien de spin et niveaux d'énergie de Cr^{3+}

dans le rubis :

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur la R.P.E. de Cr^{3+} dans le corindon (35 - 40)

L'état fondamental de l'ion Cr^{3+} de configuration $3d^3$ est un état ^4F avec un spin $S = \frac{3}{2}$.

La partie cubique du champ cristallin lève donc partiellement la dégénérescence orbitale pour donner deux triplets et un singlet, ce dernier étant le plus bas. Le couplage spin-orbite et le champ trigonal décomposent ce niveau, quadruplement dégénéré en spin, en deux doublets, distants de $|2D| = 0,38 \text{ cm}^{-1}$ (figure : 17).

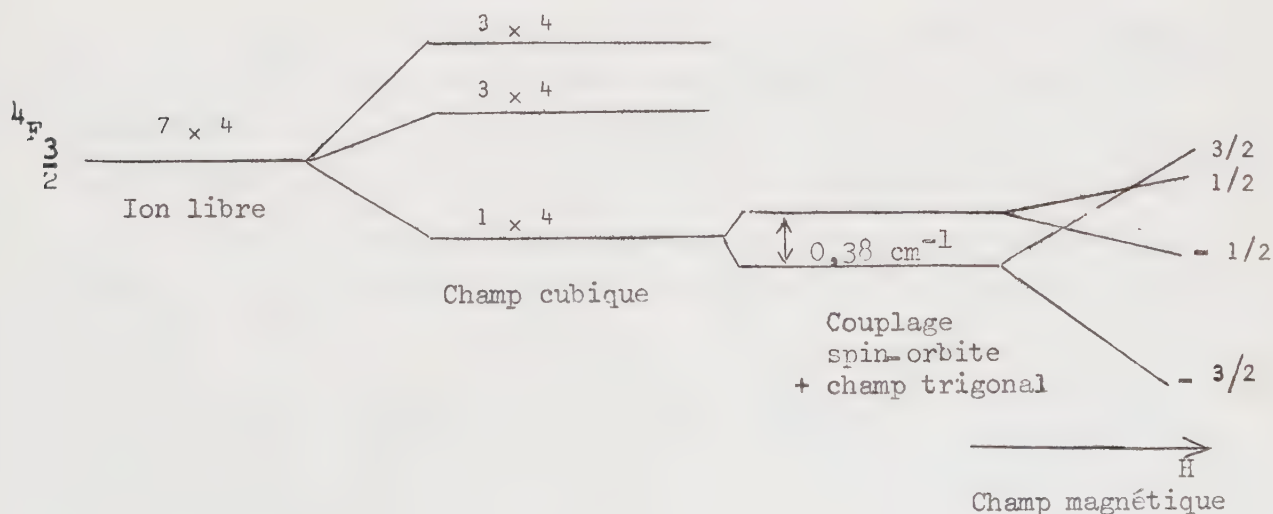


Figure : 17

En prenant l'axe du cristal comme axe de quantification Oz, l'hamiltonien de spin du rubis s'écrit :

$$\mathcal{H} = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$$

$g_{//}$ et $g_{\perp}$ sont les facteurs de décomposition spectroscopiques parallèlement et perpendiculairement à l'axe Oz.

Ils sont très voisins :

$$g_{//} = 1,9840 \pm 0,0006 \quad (35)$$

$$g_{\perp} = 1,9867 \pm 0,0006$$

$$2D = -0,3824 \text{ cm}^{-1} \text{ d'après Manenkov et Prokhorov} \quad (35)$$

$$2D = -0,3830 \text{ cm}^{-1} \text{ ou } 11,493 \text{ kHz d'après Schulz Du Bois} \quad (39)$$

Les niveaux d'énergie E_i sont les valeurs propres de $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} |E_i\rangle = E_i |E_i\rangle$$

Appelons θ l'angle que fait le champ magnétique avec Oz.

Quand $\theta = 0$, les vecteurs propres $|E_i\rangle$ sont ceux de l'opérateur S_z : $|\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{-1}{2}\rangle$, et $|\frac{-3}{2}\rangle$

Pour les autres valeurs de θ , les $|E_i\rangle$ sont des combinaisons linéaires de ces quatre états. Nous désignons les niveaux correspondants par 1, 2, 3 et 4 en commençant par le plus élevé. C'est la numérotation utilisée par de nombreux auteurs en particulier par Donoho (4).

Quel que soit le champ magnétique, le niveau supérieur est le niveau n° 1, le deuxième rencontré en énergie décroissante a le numéro 2 etc...

Schulz Du Bois (39) et Chang et Siegman (40) les ont calculés lorsque $\theta = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, \dots, 90^\circ$, le champ magnétique variant de 0 à 7500 Gauss.

Les figures 18 - 19 - 20 et 21 montrent leurs résultats pour plusieurs orientations, ce qui sera utile dans la suite.

Remarque : notation des transitions :

- - - - -

Nous les repérons par les numéros des **deux niveaux** entre lesquels elles ont lieu. Mais une telle nomenclature peut désigner plusieurs raies, pour une même orientation. Par exemple, lorsque $\theta = 0^\circ$, il existe deux raies (1 - 3), correspondant aux transitions $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$. Nous les appelons respectivement (1 - 3) champ faible ou $(1 - 3)_1$ et (1 - 3) champ fort ou $(1 - 3)_2$.

3. - Largeur de raies :

=====

Nous avons déjà vu dans la première partie que l'étude des largeurs de raies en fonction de l'orientation et de la concentration, permet un contrôle de la qualité cristallographique des rubis. De plus, nous avons constaté que la présence des impuretés provoque l'élargissement de certaines raies de Cr^{3+} , notamment de celle correspondant à la transition (1 - 3) champ faible. Aussi, allons nous rappeler quelques résultats donnés par Wenzel et Kim (11).

Dans les échantillons de rubis purs très dilués, la largeur de raie est due en grande partie aux interactions hyperfines entre les spins électroniques des ions Cr^{3+} et les spins nucléaires des Al^{27} voisins.

Considérons la raie (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} pour $\theta = 0$ dans un cristal de très faible concentration. L'élargissement dû au mécanisme hyperfin est de 9,7 Gauss (41). Le calcul de celui provenant de l'interaction dipolaire spin-spin donne 0,5 Gauss (42) (43). On observe une raie ayant une largeur égale à 12 Gauss.

De plus, quand θ prend toutes les valeurs de 0 à 90° , on prévoit une variation de la largeur de raie de 0,5 Gauss seulement, due à l'interaction avec les Al^{27} . Mais expérimentalement, on trouve des valeurs bien supérieures.

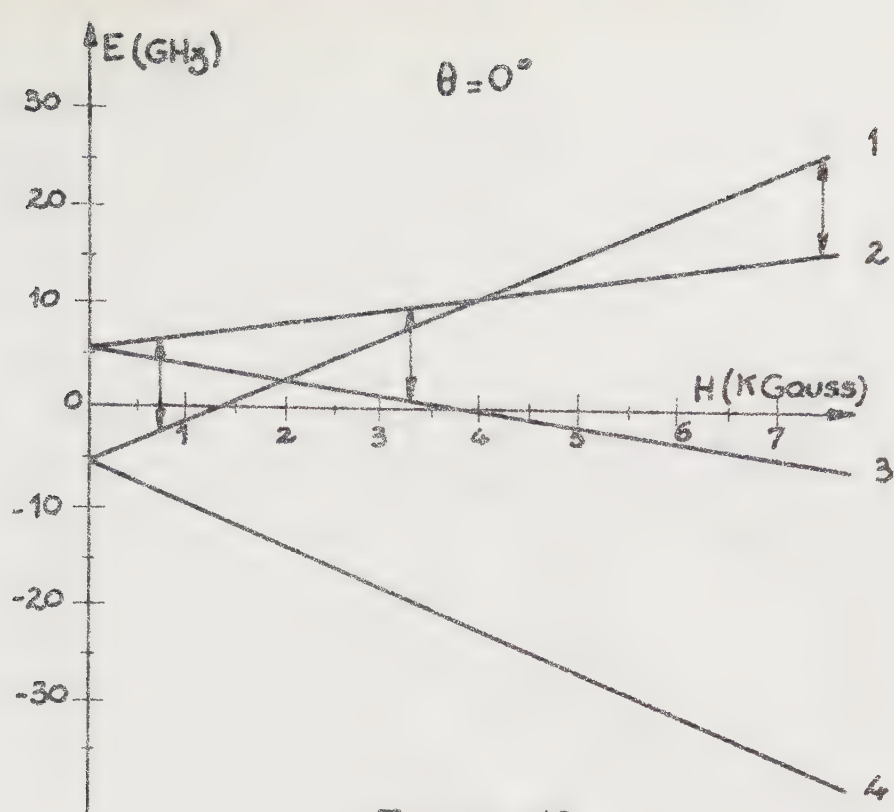


Figure : 18

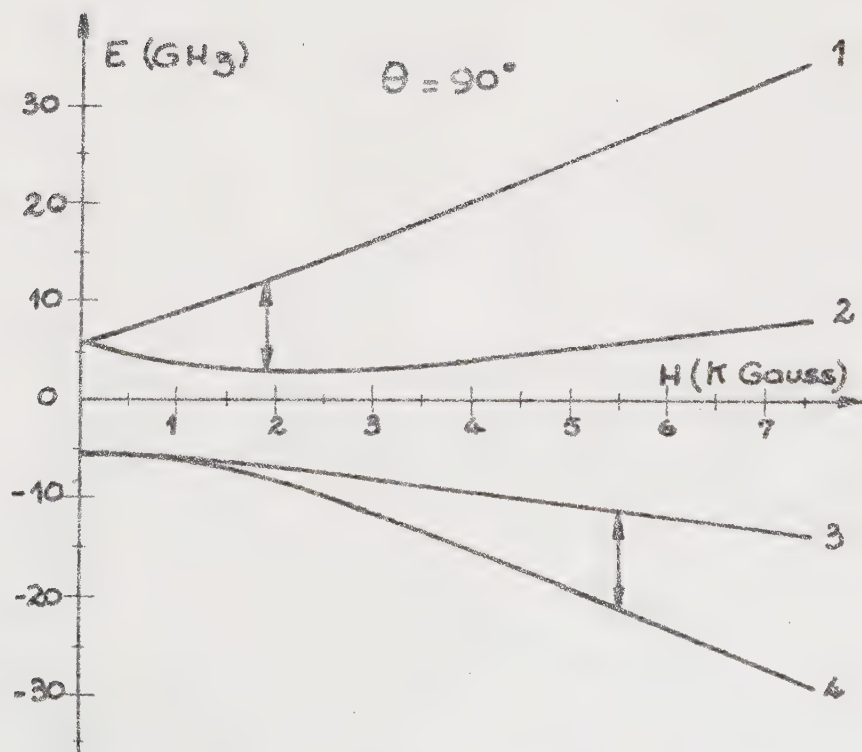


Figure : 19

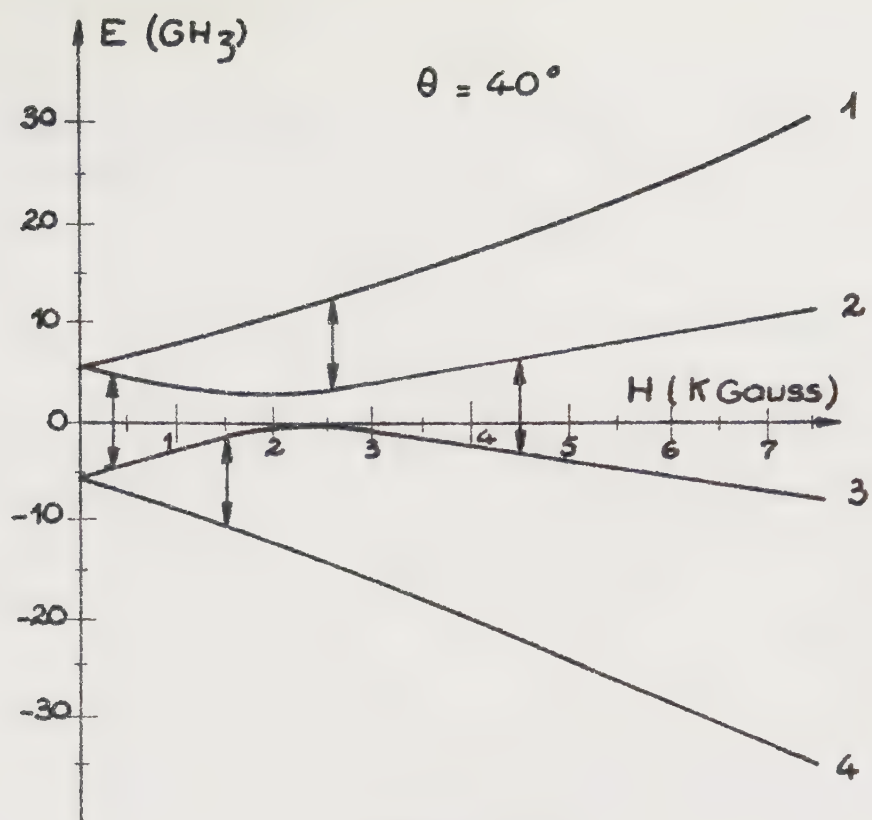


Figure : 20

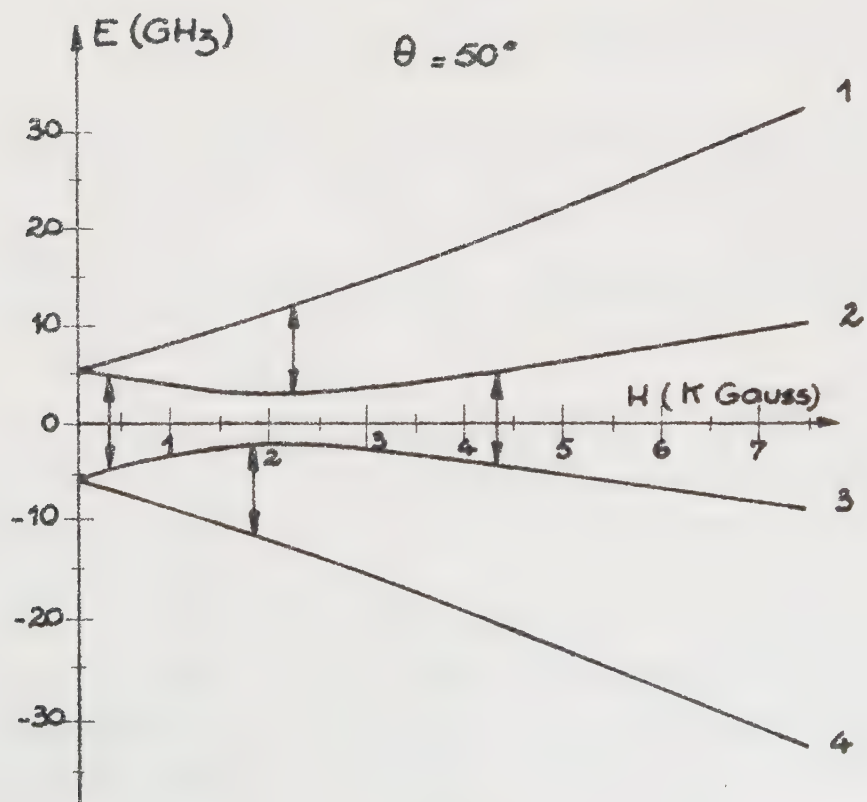


Figure : 21

Pour expliquer ces différences, Wenzel et Kim ⁽¹¹⁾ ont envisagé trois modèles :

- a) structure mosaïque,
- b) déformations,
- c) modèle hybride faisant intervenir les deux précédents.

Le cristal considéré jusqu'ici était supposé parfait. Toutes les molécules se trouvaient orientées parallèlement à son axe. Le paramètre D de l'hamiltonien de spin avait la même valeur pour chaque ion Cr^{3+} . Aussi, les niveaux coïncidaient-ils pour tous. La largeur de raie était donc égale à celle d'un ion Cr^{3+} seul.

a) Modèle mosaïque :

Le rubis peut avoir une structure mosaïque. Il est donc alors constitué d'un ensemble de microcristaux parfaits. A partir d'une origine commune, traçons des vecteurs parallèles à leurs axes. Soit $\Delta\beta$ le demi-angle du cône contenant toutes ces directions. Wenzel et Kim supposent que leurs orientations sont réparties suivant une loi gaussienne. Ils écrivent la largeur de raie sous la forme :

$$2 \Delta G = 2 \left[(\Delta G)^2 + (f')^{-2} (\Delta\beta)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec :

$2 \Delta G$: largeur de raie dans le cas du cristal parfait

$$f' = \frac{d\theta}{dH} \quad H(\theta) \text{ étant la courbe de la valeur du champ de}$$

résonance pour la transition étudiée en fonction de l'orientation.

b) Déformations :

Une autre possibilité d'imperfection est la variation de D d'un site de Cr^{3+} à l'autre. Elle conduit à ajouter un terme $\mathcal{H}'$ à l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H}' = \sum_{ij} D_{ij} S_i S_j$$

Les S_i sont les composantes cartésiennes de S suivant les axes choisis précédemment.

Les D_{ij} sont les déformations ⁽⁴⁾.

Pour une transition entre deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ d'énergies E_a et E_b , le champ magnétique de résonance était H . Si l'on traite $\mathcal{H}'$ comme une perturbation du premier ordre, le champ devient :

$$H' = H + \sum_{ij} D_{ij} \left\{ \langle a | S_i S_j | a \rangle - \langle b | S_i S_j | b \rangle \right\} \frac{dH}{d(E_a - E_b)}$$

La répartition de H' autour de H , et donc l'élargissement de la raie $2\Delta H_s$, dépend de la loi de distribution des D_{ij} . Si l'on suppose qu'elle est gaussienne, on a :

$$2\Delta H_s = 2 \left[\sum_{ij} \sigma_{ij}^2 \left\{ \langle a | S_i S_j | a \rangle - \langle b | S_i S_j | b \rangle \right\}^2 \times \left(\frac{dH}{d(E_a - E_b)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Les σ_{ij} sont les demi-largeurs des distributions des D_{ij} .

Dans ce deuxième modèle, la largeur de raie est donnée par :

$$2\Delta G = 2 \left[(\Delta g)^2 + (\Delta H_s)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

c) Modèle hybride :

Wenzel et Kim composent les effets de la structure mosaïque et des déformations en les supposant statistiquement indépendants.

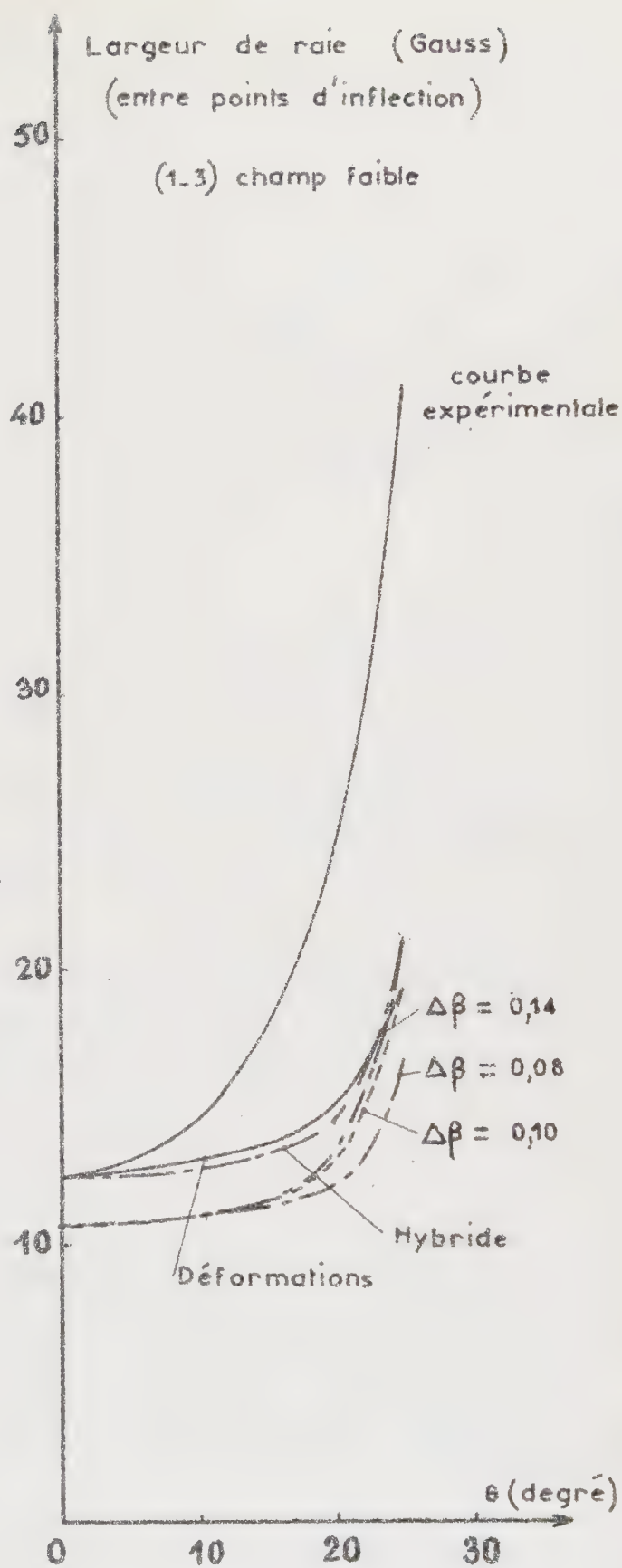
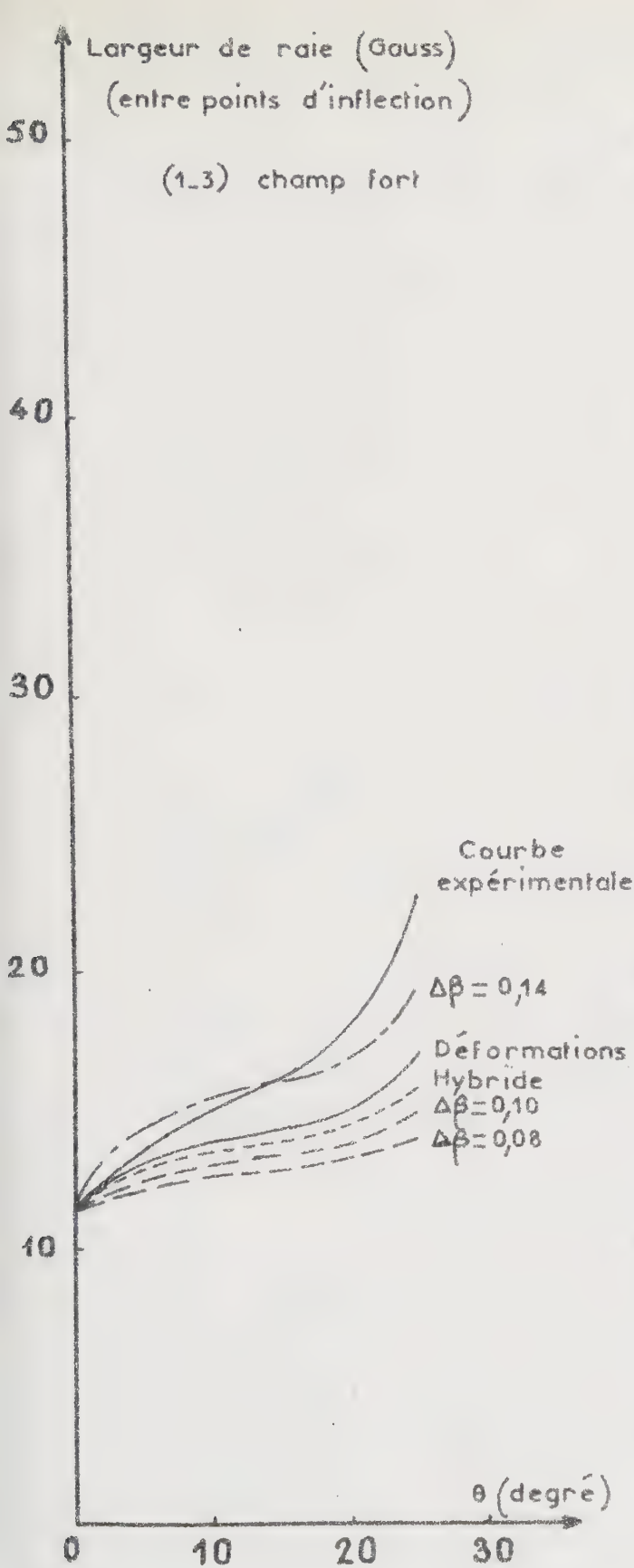
Dans ces conditions, ils écrivent :

$$2\Delta G = 2 \left[(\Delta g)^2 + (f')^{-2} (\Delta \beta)^2 + (\Delta H_s)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Il serait possible d'examiner un autre modèle, dans lequel les valeurs de g varieraient d'un site de Cr^{3+} à l'autre. Mais, il en résulterait un élargissement trop faible : de l'ordre de 0,01 Gauss.

Pour leurs trois modèles, Wenzel et Kim ont construit les courbes représentant les variations des largeurs des raies (1 - 3) champ faible et (1 - 3) champ fort, en fonction de l'angle θ . Ils les comparent aux résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus pour des concentrations inférieures à 100×10^{-6} . On peut voir sur la figure 22 que les hypothèses faites n'expliquent pas la totalité du phénomène.

La largeur de raie (1 - 3) champ fort a été prise égale à $2\Delta g$. En effet, dans ce cas, il n'y a pas d'effet mosaïque puisque $-\frac{dH}{d\theta} = 0$, et la contribution due aux déformations est nulle, puisque :



Résultats de Wenzel et Kim

$$\langle \frac{1}{2} | S_i S_j | \frac{1}{2} \rangle - \langle -\frac{1}{2} | S_i S_j | -\frac{1}{2} \rangle = 0 \text{ quels que soient } i \text{ et } j.$$

Plus récemment, Wenzel et Kim ⁽⁴⁴⁾ ont repris cette étude dans le cas de rubis irradiés par des neutrons rapides. Les raies de Cr^{3+} sont alors élargies et présentent une dépendance azimutale de leur largeur. De plus, leurs positions sont très légèrement déplacées (0,2 % au plus). Les auteurs pensent que ces effets sont dus à des déformations plutôt qu'à des charges électriques provoquées par l'irradiation.

- Autres résultats :

- - - - -

Une des premières études sur les largeurs de raies de Cr^{3+} dans le rubis avait été effectuée par Manenkov et Fedorov ⁽⁴⁵⁾.

Parmi les nombreux travaux dans ce domaine, citons ceux de Strandberg ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾, Grant et Strandberg ⁽⁴²⁾ ⁽⁴³⁾, Adam, Standley et Storey ⁽⁴⁸⁾, Curtis, Thorp et Kirkby ⁽⁴⁹⁾ etc... , et ceux plus récents de Saunders, Standley et Wilson ⁽⁵⁰⁾.

Ces derniers n'ont pas trouvé de différence entre les largeurs des raies de Cr^{3+} des rubis fabriqués en phase vapeur et de ceux obtenus par la méthode de Verneuil, contrairement aux résultats de Standley et Vaughan ⁽⁵⁾ relatifs aux temps de relaxation.

4. - Paires d'ions Cr^{3+} (51 - 53) :

=====

Pour des rubis dont la concentration est de l'ordre de 1000×10^{-6} , on observe, en plus des raies habituelles, un spectre compliqué de raies de faibles intensités. Il est du à la présence de paires et de groupes ("clusters") d'ions Cr^{3+} . En raison de la symétrie du cristal, il existe souvent trois ou six paires équivalentes contribuant à la même raie.

L'hamiltonien de spin d'une paire peut s'écrire (52) :

$$\mathcal{H}_{\text{paire}} = g\beta H (S_1 + S_2) + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) + J S_1 \cdot S_2 \\ + \frac{4\beta^2}{r_{12}^3} \left[S_1 \cdot S_2 - 3 \frac{(r_{12} S_1) (r_{12} S_2)}{r_{12}^2} \right] + \text{terme d'échange}$$

anisotrope, c'est-à-dire la somme des hamiltoniens de spin des deux ions 1 et 2, d'un terme d'échange isotrope : $J S_1 S_2$, de l'interaction dipolaire et d'un terme d'échange anisotrope.

S_1 et S_2 sont les opérateurs de spin des deux ions 1 et 2 constituant la paire, et r_{12} est leur distance.

Tout d'abord, considérons deux ions voisins à une distance telle que les termes d'échange soient négligeables devant l'interaction dipolaire. La théorie des perturbations montre que ces paires donnent des raies au voisinage de celles des ions Cr^{3+} seuls.

Un deuxième cas, plus intéressant, est celui pour lequel J est grand devant D et l'énergie Zeeman. Le terme $J S_1 S_2$ couple deux ions Cr^{3+} de spin $\frac{3}{2}$ pour donner des états résultants de spin 3, 2, 1 ou 0 d'énergies $6J$, $3J$, J ou 0. Le terme en D et le champ magnétique séparent alors les multiplets 3, 2 et 1, et l'on peut observer des transitions hyperfréquences entre les sous-niveaux résultants. Si l'on néglige le terme d'échange anisotrope, la théorie des perturbations au premier ordre donne pour les transitions à l'intérieur du multiplet $S = 3$, dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal (les états propres étant alors décrits par les états de spin $|m_s\rangle$) :

$$m_s = \pm 3 \longrightarrow m_s = \pm 2$$

$$h\nu = g\beta H_z \pm 2D \mp \frac{9}{4} A(2 - 3 \cos^2 \alpha)$$

$$m_s = \pm 2 \longrightarrow m_s = \pm 1$$

$$h\nu = g\beta H_z \pm \frac{12}{10} D \mp \frac{27}{20} A(2 - 3 \cos^2 \alpha)$$

$$m_s = \pm 1 \longrightarrow m_s = 0$$

$$h\nu = g\beta H_z \pm \frac{4}{10} D \mp \frac{9}{20} A (2 - 3 \cos^2 \alpha)$$

où α est l'angle de l'axe de la paire avec le plan hexagonal et

$$A = \frac{4\beta^2}{3r_{12}^3}$$

Puisque J est grand, la population des niveaux considérés dépend fortement de la température. La variation de l'intensité des raies qui résulte de ce fait, permet l'évaluation de J .

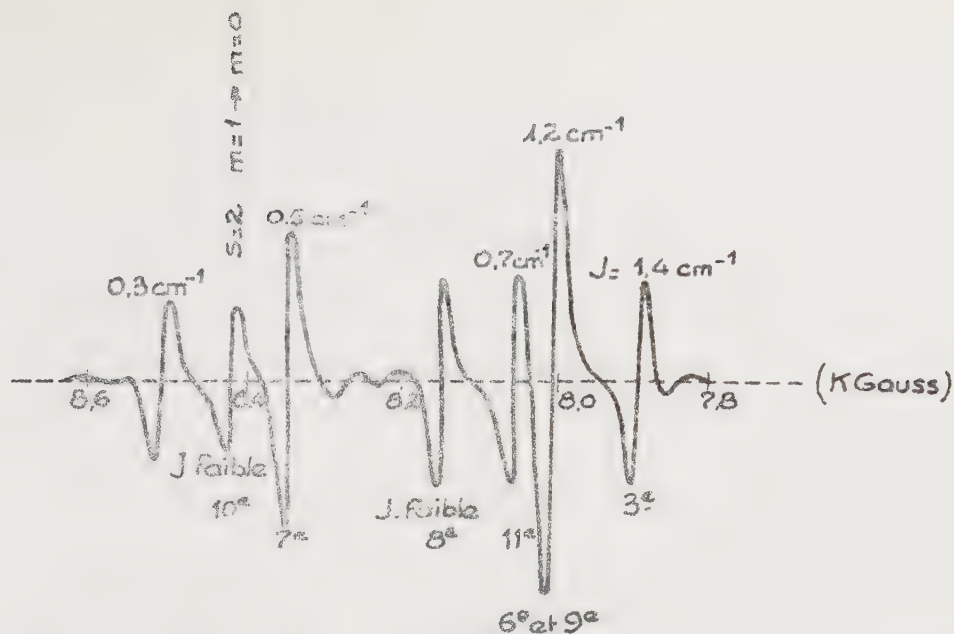
Pour l'une des transitions à l'intérieur du multiplet $S = 3$, correspondant à une paire formée d'un ion et de son premier voisin, la valeur de J a été trouvée égale à $390 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cas des troisième et cinquième voisins, J est de 1 cm^{-1} . Les résultats obtenus pour J sont compris entre 390 et $0,5 \text{ cm}^{-1}$ du premier au onzième voisin.

Parmi les nombreuses raies d'un "cluster", il est possible de dire qu'il existe beaucoup de paires pour lesquelles on a : $|J| \gg |D|$

La figure 23 montre les transitions à la fréquence de $15,74 \text{ GHz}$ observées par Statz, Weber, Rimai, De Mars et Koster ⁽⁵³⁾, à l'intérieur du multiplet $S = 3$, de $m_s = 2$ à $m_s = 1$. Ces auteurs ont observé aussi des raies entre deux multiplets. La figure 24 représente les variations avec l'orientation, de trois transitions correspondant à la même valeur de J .

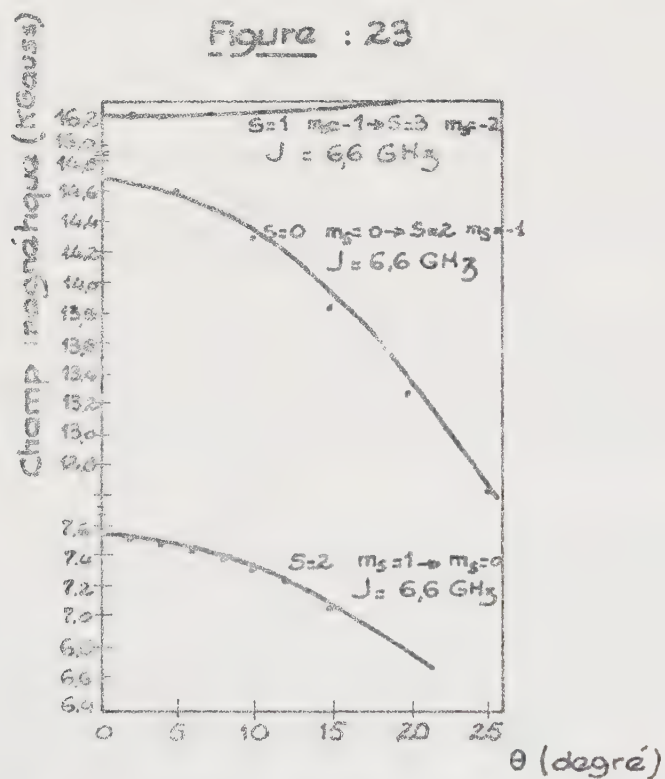
Les spectres de paires sont très compliqués. Les raies sont faibles : les rapports des intensités des transitions des paires à celles des raies des ions Cr^{3+} seuls, sont de l'ordre de grandeur de celui du nombre d'ions Cr^{3+} au nombre d'ions Al^{3+} .

Cependant, Gill ⁽⁵⁴⁾ a pu observer des raies dues à des paires de Cr^{3+} pour une concentration de 300×10^{-6} .



Transitions dans le multiplet $S=3$, obtenues par Statz, Weber, Rimai, De Mars et Koster, à 15.74 GHz lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe cristallin

Figure : 23



Etude en fonction de θ de trois transitions correspondant à la même valeur de J (Statz, Weber, Rimai, De Mars, et Koster⁽⁵³⁾)

Figure : 24

C H A P I T R E 2

TEMPS DE RELAXATION DE Cr^{3+} DANS LE RUBIS

THEORIE ET RESULTATS ANTERIEURS

1. - Introduction et premiers résultats :

=====

Les premières mesures du temps de relaxation de Cr^{3+} dans l'alumine ont été effectuées en 1958 par Pashinin et Prokhorov ⁽⁵⁵⁾ et par Lewis et Michel ⁽⁵⁶⁾.

Depuis cette époque, de nombreux expérimentateurs ont repris et complété cette étude par différentes méthodes, dans des conditions variées de fréquence, de température et de concentration. Des travaux analogues sont souvent réalisés en même temps dans plusieurs Laboratoires, mais quelquefois, les résultats ne sont pas en accord.

Dans l'azote liquide, le temps de relaxation ne dépend en général ni de l'orientation, ni de la concentration. Aux températures supérieures à 20 °K, certains auteurs trouvent une variation en T^{-7} ⁽⁵⁵⁾, d'autres en T^{-5} ^(57 - 58).

La partie la plus importante des recherches est faite aux températures de l'hélium liquide. Pour les très faibles concentrations de chrome, le processus de relaxation est généralement celui à un phonon, donnant la loi en T^{-1} prévue par la théorie. Lorsque la teneur en ions Cr^{3+} augmente, d'autres mécanismes interviennent.

2. - Cross relaxation :

Geusic (59), Mims et Mc Gee (60), ont mis en évidence le phénomène de cross relaxation harmonique.

a) Cross relaxation à trois spins :

Supposons que l'orientation du rubis et le champ magnétique soient tels que les niveaux aient la disposition de la figure 25, c'est-à-dire que la distance entre les niveaux 1 et 4, $E_4 - E_1 = D$, soit le double de celle qui existe entre les niveaux 2 et 3, $E_3 - E_2 = B$:

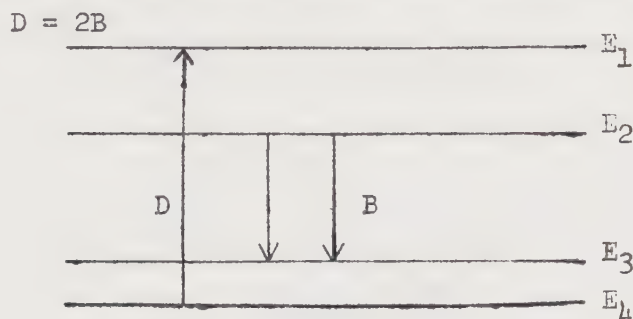


Figure : 25

Appliquons un champ magnétique, de fréquence ν_{32} telle que $h\nu_{32} = E_2 - E_3$, suffisamment intense pour saturer la transition $3 \rightarrow 2$.

La relaxation spin-réseau tend à changer l'orientation du système de spins B pour le ramener à son état d'équilibre, ce qui entraîne l'émission de phonons $h\nu_{32}$. Deux phonons ainsi créés, au lieu d'échanger leur énergie avec le réseau, peuvent retourner un spin D, c'est-à-dire faire passer un ion Cr^{3+} de l'état 4 à l'état 1.

Il s'agit d'un phénomène de cross relaxation à trois spins. Il y a d'abord échange d'énergie entre les deux systèmes de spins qui se mettent en équilibre en un temps de cross relaxation T_{12} , puis se relaxent avec le réseau en un temps T_1 . T_{12} est petit devant T_1 .

Vol. 100, Part 1, 1970

Published by the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland

The Journal of the Royal Anthropological Institute is a quarterly journal of research and review in the field of human evolution, physical anthropology, and social anthropology. It is published by the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, which was founded in 1871. The Institute's primary concern is the study of man in all his aspects, and the Journal provides a platform for the publication of original research, reviews, and discussions of current topics in the field.

CONTENTS

Editorial: The Journal of the Royal Anthropological Institute

Reviews

1. *Man and Environment*

2. *The Evolution of Man*

Notes

1. *The Evolution of Man* (continued)

2. *The Evolution of Man* (continued)

3. *The Evolution of Man* (continued)

4. *The Evolution of Man* (continued)

5. *The Evolution of Man* (continued)

On sait que ce mécanisme peut avoir lieu même si la conservation de l'énergie Zeeman n'est pas rigoureuse, la différence étant l'énergie dipolaire.

Mims et Mc Gee ⁽⁶⁰⁾ ont tracé des courbes indiquant les valeurs du champ magnétique et les orientations, pour lesquelles il existe un rapport 2 (ou $\frac{1}{2}$) entre les écartements de deux couples de niveaux de Cr^{3+} dans le rubis (figure : 27) par exemple $D = 2B$, ou $A = 2F$... Les distances entre les niveaux sont données par la figure 26.

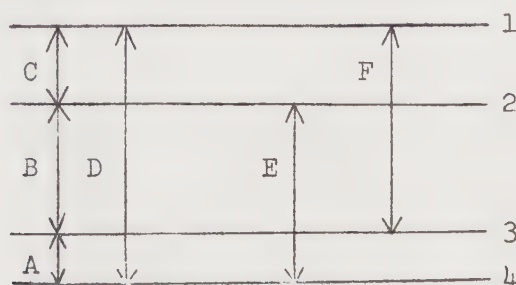


Figure : 26

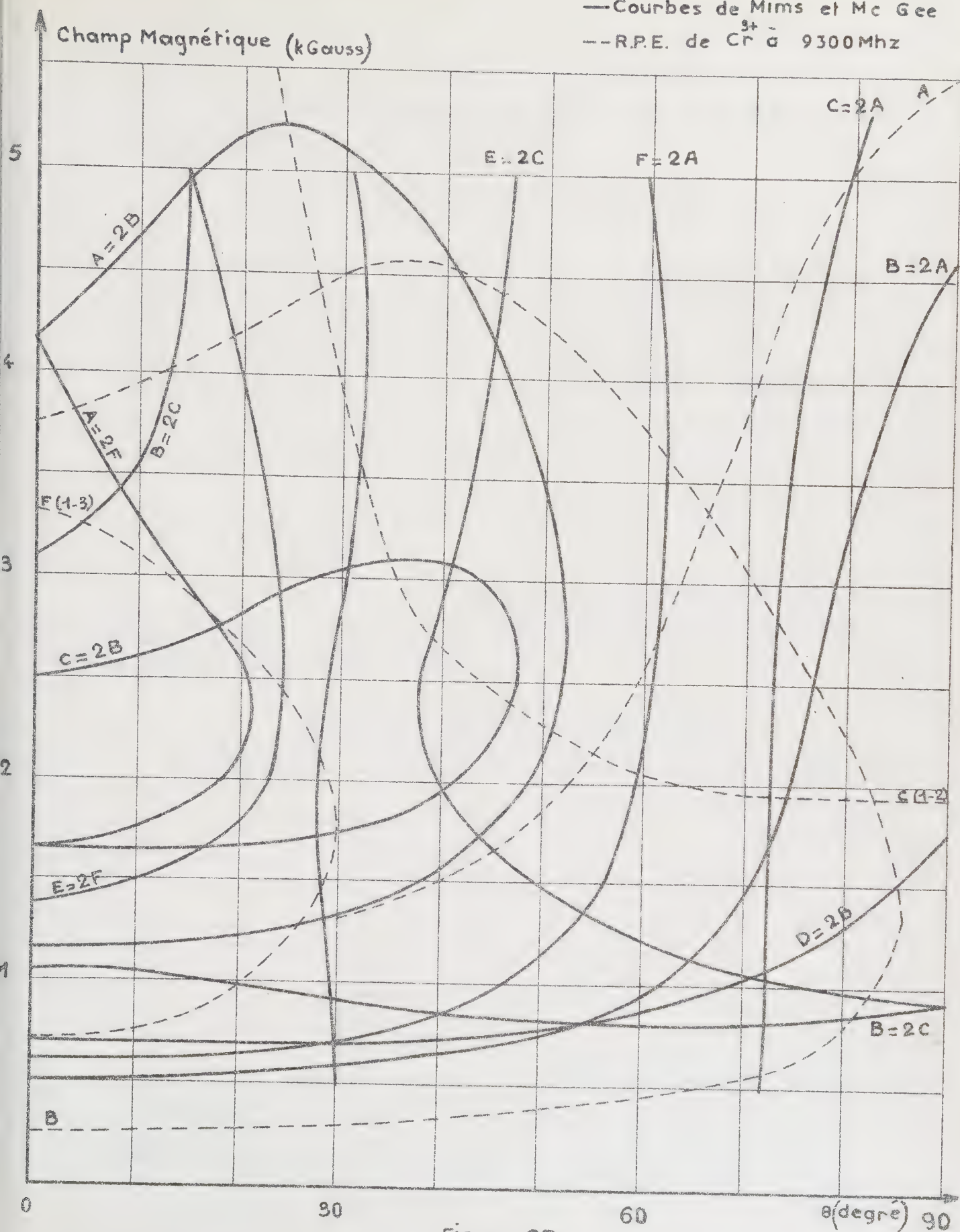
Sur la figure 27, portons le diagramme des raies tracé à 9300 MHz (Chapitre III - Figure : 39). Une intersection telle que celle des courbes F (soit la raie 1 - 3 de notre diagramme) et $A = 2F$ (de Mims et Mc Gee) donne des conditions de cross relaxation à trois spins.

Dans ce cas, la courbe de réapparition du signal R.P.E. au cours d'une expérience de saturation par impulsions fait en général apparaître successivement les deux constantes de temps T_{12} et T_1 .

Manenkov et Prokhorov ⁽⁶¹⁾ ont effectué des mesures avec des impulsions dont la durée pouvait varier de 0,8 ms à 1 seconde.

Si le temps de saturation est petit devant celui de cross relaxation leurs résultats montrent que l'amplitude relative à T_{12} est grande par rapport à celle correspondante à T_1 . Si la durée de l'impulsion augmente, l'importance de la cross relaxation diminue.

— Courbes de Mims et Mc Gee
 -- R.P.E. de Cr^{3+} à 9300 Mhz



Le phénomène de cross relaxation passe par un maximum pour une concentration égale à 1500×10^{-6} .

b) Autres phénomènes de cross relaxation :

Le plus simple est celui qui met en jeu deux spins. Il se produit par exemple pour $\theta = 54,5^\circ$ au point de croisement $A = C$. En son voisinage, on observe un temps de cross relaxation T_{12} . A mesure que l'on s'en approche en faisant varier l'orientation, T_{12} diminue. Si l'impulsion est d'assez longue durée, il peut arriver que l'on observe le temps de relaxation spin-réseau seul, l'équilibre des deux systèmes de spin s'étant déjà réalisé pendant l'impulsion.

Des processus de cross relaxation à quatre spins et plus ont été mis en évidence.

Dans le cas des rubis concentrés, on peut supposer que pour beaucoup d'orientations, la cross relaxation met en jeu un grand nombre de spins par "flip-flop" multiples.

c) Equations d'évolution des populations :

Reprenons la disposition de la figure 25 où $D = 2B$ (figure : 28)

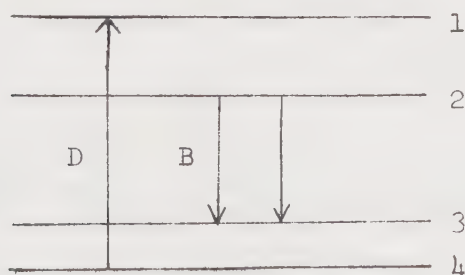


Figure : 28

Si le temps de relaxation spin-spin T_2 est assez petit, on peut écrire (62) :

$$\begin{aligned} \frac{dn_4}{dt} = & - (w_{43} + w_{42} + w_{41})n_4 + w_{34} n_3 + w_{24} n_2 + w_{14} n_1 \\ & + w'' N^{-2}(n_3^2 n_1 - n_4 n_2^2) \end{aligned}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = w_{43} n_4 - (w_{34} + w_{32} + w_{31}) n_3 + w_{23} n_2 + w_{13} n_1 \\ + w_{32} (n_2 - n_3) - 2w'' N^{-2} (n_3^2 n_1 - n_4 n_2^2)$$

avec :

n_i : population du niveau i ,

$N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$: nombre total d'ions Cr^{3+} ,

w_{ij} : probabilité de transition de relaxation par unité de temps du niveau i au niveau j ,

w_{32} : probabilité de transition par unité de temps induite par le champ hyperfréquence à la fréquence ν_{32} ,

w'' : probabilité de cross relaxation.

Dans la deuxième équation, il y a dans le terme de cross relaxation un facteur 2 dû au fait que chaque transition produit une variation de deux spins sur le niveau 3.

Plus généralement ⁽⁶³⁾, la variation de population du niveau i par unité de temps peut s'écrire :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j w_{ij} (n_j - n_i) + \sum_j (-w_{ij} n_i + w_{ji} n_j) \\ + \sum_{jkl} w''_{ijkl} N^{-1} (n_j n_l - n_i n_k) \\ + \sum_{jklmn} w''_{ijklmn} N^{-2} (n_j n_l n_m - n_i n_k n_n) \\ + \text{termes de cross relaxation d'ordres supérieurs.}$$

Le premier terme représente les transitions induites par le champ hyperfréquence, le deuxième le processus habituel de relaxation spin-réseau, le troisième et le quatrième les mécanismes de cross relaxation à deux et à trois spins. w_{ijkl} est la probabilité qu'un spin passe de i à j en même temps qu'un deuxième spin passe de k à l .

d) Variation avec la température :

Le temps de cross relaxation est indépendant de la température.

e) Variation avec la concentration :

Feng et Bloembergen (63) observent une loi de variation du temps de cross relaxation en $c^{-2,6}$, si c est la concentration, pour un processus à cinq spins.

Mims et Mc Gee (60) trouvent une loi en $c^{-2,4}$ dans le cas d'un processus à trois spins.

Les calculs d'Hirano (64) donnent une variation en c^{-n+1} pour un processus à n spins, ce qui pourrait approximativement être vérifié par les résultats de Mims et Mc Gee. Dans le cas de cinq spins, la cross relaxation a lieu dans un domaine de conditions très strictes et d'autres mécanismes contribuent peut-être à la loi en $c^{-2,6}$.

3. - Relaxation des paires et leur influence sur la relaxation

des ions Cr^{3+} :
=====

La cross relaxation entre les ions Cr^{3+} permet l'interprétation d'une partie des anomalies de la relaxation du chrome dans le rubis, mais ne peut expliquer la dépendance des constantes de temps avec la concentration.

Feng et Bloembergen (63) observent un temps de relaxation spin-réseau T_1 proportionnel à c^{-1} et à T^{-1} . Lorsque la concentration augmente, la loi devient en T^{-2} . Ils pensent que ce résultat est dû à un phénomène de cross relaxation entre les ions Cr^{3+} isolés et les paires.

Zverev (65) émet la même hypothèse, après avoir mesuré la variation de T_1 avec la température de 4 à 100 °K pour trois concentrations différentes dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0$ (Figure : 29).

Pour le rubis de concentration égale à 2800×10^{-6} , aux très basses températures, on observe le processus de transfert d'énergie des paires au réseau. Il dépend de T. Quand la température est plus élevée, on mesure le temps de cross relaxation entre les spins des ions de Cr^{3+} seuls et les paires, qui est indépendant de T.

Van Vleck (66) suppose de même qu'il existe dans le cristal des irrégularités caractérisées par une interaction spin-phonon très importante. Elles peuvent être constituées par des groupes d'atomes paramagnétiques voisins, entre lesquels agissent des forces d'échange intenses. Van Vleck les appelle "exchange pockets". La découverte des paires dans le rubis a renforcé cette hypothèse.

Gill et Elliott (67) trouvent que les temps de relaxation des paires T_{1P} sont beaucoup plus courts que ceux des ions individuels T_{1S} . Si quelques paires ont des fréquences de résonance voisines de celles des Cr^{3+} isolés, la cross relaxation peut avoir lieu. D'après Bloembergen, Shapiro, Pershan et Artman (68), lorsque le temps de cross relaxation est inférieur au temps de relaxation des paires, on a :

$$\frac{1}{T_{1S}} \approx \frac{1}{T_{1P}} \frac{N_P}{N_S}$$

$\frac{N_P}{N_S}$ est le rapport du nombre de paires au nombre d'ions mis en jeu. Il est proportionnel à la concentration et à l'occupation thermique des états excités des paires, soit à : $c \exp \left(- \frac{\Delta}{kT} \right)$, Δ étant la différence d'énergie entre les deux systèmes de niveaux. T_{1S} est donc une fonction de la concentration c.

Manenkov (69) étudie le temps de relaxation des ions Cr^{3+} dans le rubis en l'absence de champ magnétique statique pour éliminer la cross relaxation harmonique et les complications dues aux quatre niveaux. Il obtient alors une variation en c^{-1} .

a) Relaxation des paires d'ions :

Gill (54) a étudié à 9460 MHz les paires donnant les raies désignées par a, b, c et d sur la figure 30, quand le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal. La raie S correspond à la transition (1 - 3) champ fort de l'ion Cr^{3+} seul.

La mesure de la variation des intensités en fonction de la température fait apparaître que b correspond à une transition entre deux niveaux excités du multiplet $S = 3$ situés à une distance Δ du niveau fondamental telle que $\frac{\Delta}{k} = 4,5 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{K}$. Il s'agit de la raie $m_S = 0$ à $m_S = -1$. a et c sont dus à des niveaux inférieurs.

Gill a mesuré les temps de relaxation de ces raies pour différentes concentrations. Ses résultats en fonction de la température sont représentés sur la figure 31.

Lorsque T diminue, le temps de relaxation devient constant pour les échantillons les plus concentrés. Il varie rapidement avec c.

Dans ces conditions, les limites de T_{1P} sont approximativement les mêmes pour les différentes paires. On observe alors le transfert de l'excitation des paires aux ions Cr^{3+} isolés.

Dans les échantillons moins concentrés, c'est le temps de relaxation spin-réseau qui est mesuré, le transfert spin-spin étant faible.

Aux basses températures, dans certains cas, le processus est à un phonon.

Le fait que le temps de relaxation tende vers une valeur constante pour b, lorsque T est faible, peut s'expliquer sans faire intervenir le transfert spin-spin, par des transitions à un phonon mettant en jeu un niveau intermédiaire plus bas.

a) Relaxation des paires d'ions :

Gill (54) a étudié à 9460 MHz les paires donnant les raies désignées par a, b, c et d sur la figure 30, quand le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal. La raie S correspond à la transition (1 - 3) champ fort de l'ion Cr^{3+} seul.

La mesure de la variation des intensités en fonction de la température fait apparaître que b correspond à une transition entre deux niveaux excités du multiplet $S = 3$ situés à une distance Δ du niveau fondamental telle que $\frac{\Delta}{k} = 4,5 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{K}$. Il s'agit de la raie $m_S = 0$ à $m_S = -1$. a et c sont dus à des niveaux inférieurs.

Gill a mesuré les temps de relaxation de ces raies pour différentes concentrations. Ses résultats en fonction de la température sont représentés sur la figure 31.

Lorsque T diminue, le temps de relaxation devient constant pour les échantillons les plus concentrés. Il varie rapidement avec c.

Dans ces conditions, les limites de T_{1P} sont approximativement les mêmes pour les différentes paires. On observe alors le transfert de l'excitation des paires aux ions Cr^{3+} isolés.

Dans les échantillons moins concentrés, c'est le temps de relaxation spin-réseau qui est mesuré, le transfert spin-spin étant faible.

Aux basses températures, dans certains cas, le processus est à un phonon.

Le fait que le temps de relaxation tende vers une valeur constante pour b, lorsque T est faible, peut s'expliquer sans faire intervenir le transfert spin-spin, par des transitions à un phonon mettant en jeu un niveau intermédiaire plus bas.

Dans le cas d'un niveau intermédiaire supérieur, Finn, Orbach et Wolf ⁽⁶⁹⁾ ont trouvé une variation de T_1 en $\left[\exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) - 1 \right]$

Ici, on obtient une loi en $\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right]$ qui est pratiquement une constante pour $kT \ll \Delta$.

Gill montre que des transitions entre $S = 3$ et $S = 1$ sont possibles. Dans ce cas, $\frac{\Delta}{k} = 3,8 \text{ } ^\circ\text{K}$, ce qui correspond effectivement à la courbe observée $\left[1 - \exp\left(-\frac{3,8}{T}\right) \right]$ pour la transition b (Figure : 31).

b) Relaxation de l'ion seul : (en présence de paires)

Les résultats de Gill sont représentés sur la figure 32. La dépendance du temps de relaxation avec la température est plus rapide que celle prédite par Van Vleck. On ne peut expliquer ce fait par la "cross relaxation générale" de Mims et Mc Gee, puisque le temps de cross relaxation est indépendant de la température.

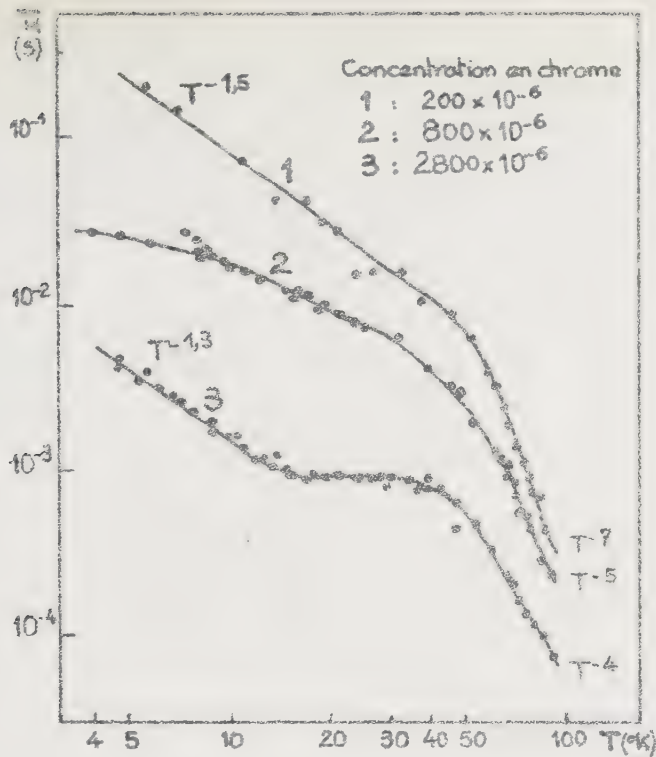
Gill tient compte de toutes les paires participant à la relaxation :

$$\frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{N_S} \sum \frac{N_P}{T_{1P} + T_t}$$

T_t est le temps de transfert de l'énergie entre les paires et les ions individuels.

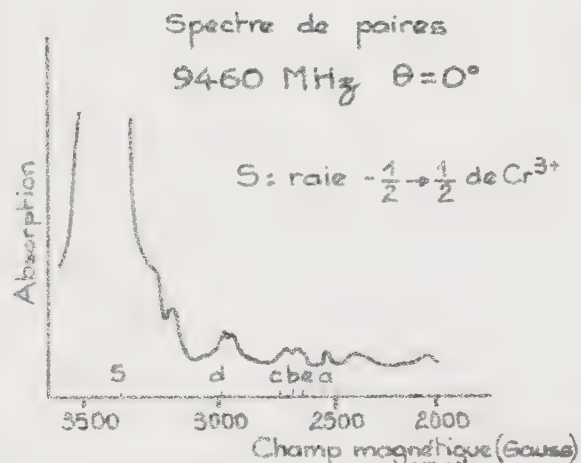
Utilisant l'équation précédente, Gill fait un calcul approché qui lui donne le résultat suivant : 250 paires doivent prendre part à la relaxation si l'on veut obtenir les T_{1S} observés dans le cas des rubis de concentrations élevées.

De 0 à 3800 Gauss, 40 raies dues aux paires, pouvant être couplées aux ions, ont été trouvées. En tenant compte de la symétrie, trois ou six types de paires peuvent contribuer à une même raie (quand le champ magnétique est parallèle à l'axe cristallin).



Résultats de Zverev (65)

Figure : 29



Résultats de Gill (54)

Figure : 30

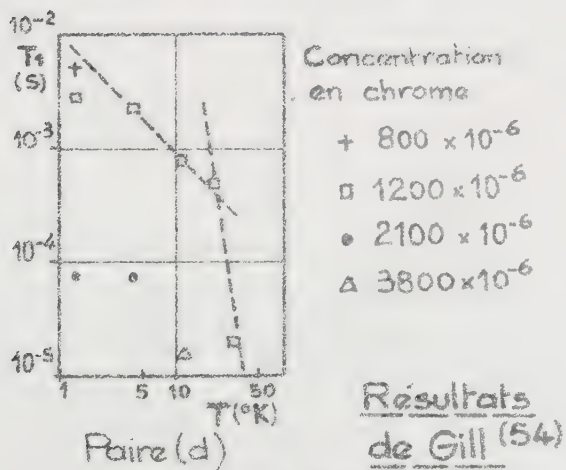
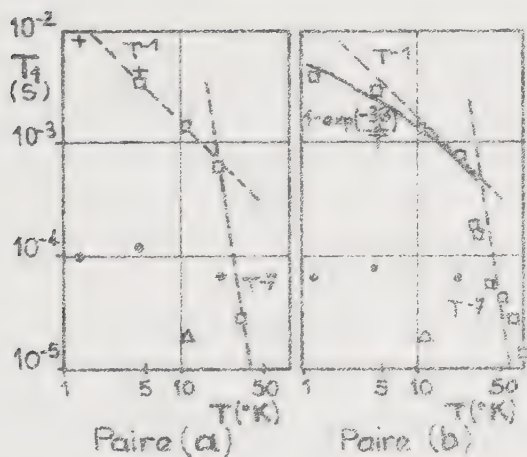
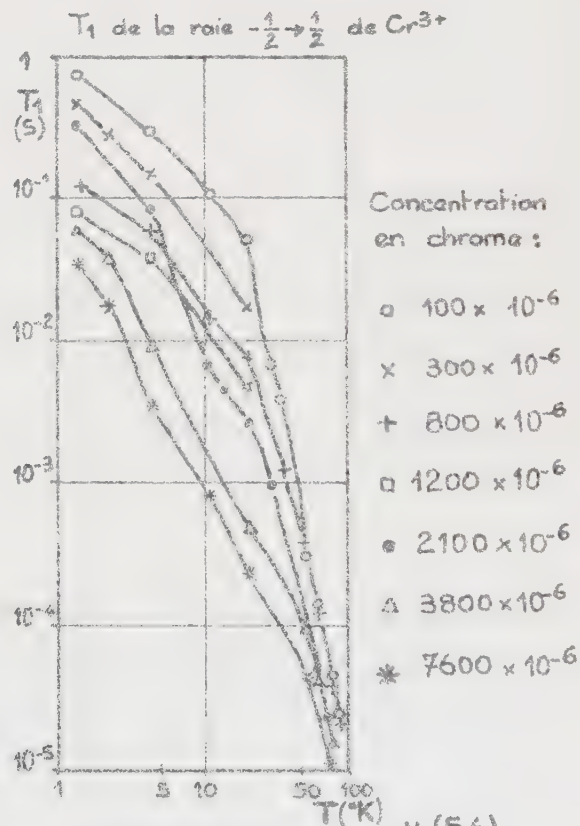


Figure : 31



Résultats de Gill (54)

Figure : 32

Il y aurait donc assez de paires pour rendre compte de la relaxation de l'ion individuel. Pour les rubis dont la concentration est supérieure ou égale à 2100×10^{-6} , T_{1S} varie en T^{-2} . En combinant les fonctions :

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{5J}{kT}\right) \right], \quad \left[1 - \exp\left(-\frac{3J}{kT}\right) \right], \quad \left[\exp\left(-\frac{5J}{kT}\right) - 1 \right]$$

représentant les valeurs des T_{1P} dus à des transitions de relaxation entre les états $S = 3$, $S = 2$, et $S = 1$, Gill trouve effectivement pour T_{1S} une variation en T^{-2} si $0,8J < kT < 5J$. Les paires ayant un coefficient d'échange J de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ peuvent expliquer la loi en T^{-2} aux basses températures.

Mais l'interaction avec les paires ne permet pas l'interprétation des résultats obtenus dans le cas des échantillons dilués, le couplage spin-spin n'étant pas assez intense.

Gill conclut que la modulation de l'interaction d'échange isotrope par les vibrations du réseau fournit un mécanisme possible aux basses températures pour les échantillons dont la concentration est supérieure à 2000×10^{-6} .

Al'Tshuler ⁽⁷⁰⁾ dit qu'il peut exister des "triples" ou groupes de trois ions plus efficaces que les paires. Le fait que les "triples" aient un spin demi entier et plus de niveaux facilite les transitions d'énergie avec les ions isolés par interaction spin-spin.

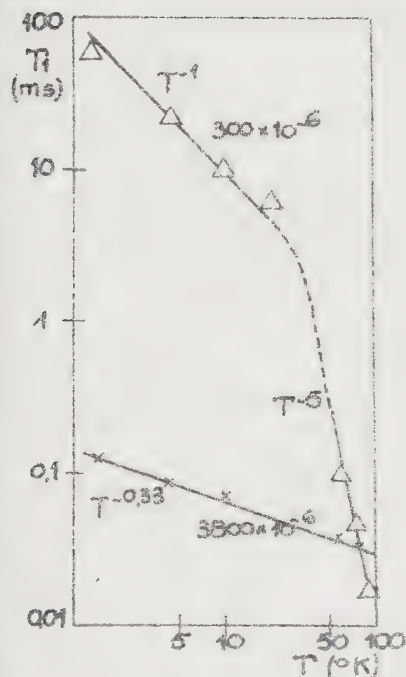
4. - Autres résultats expérimentaux obtenus par différents

=====

auteurs :

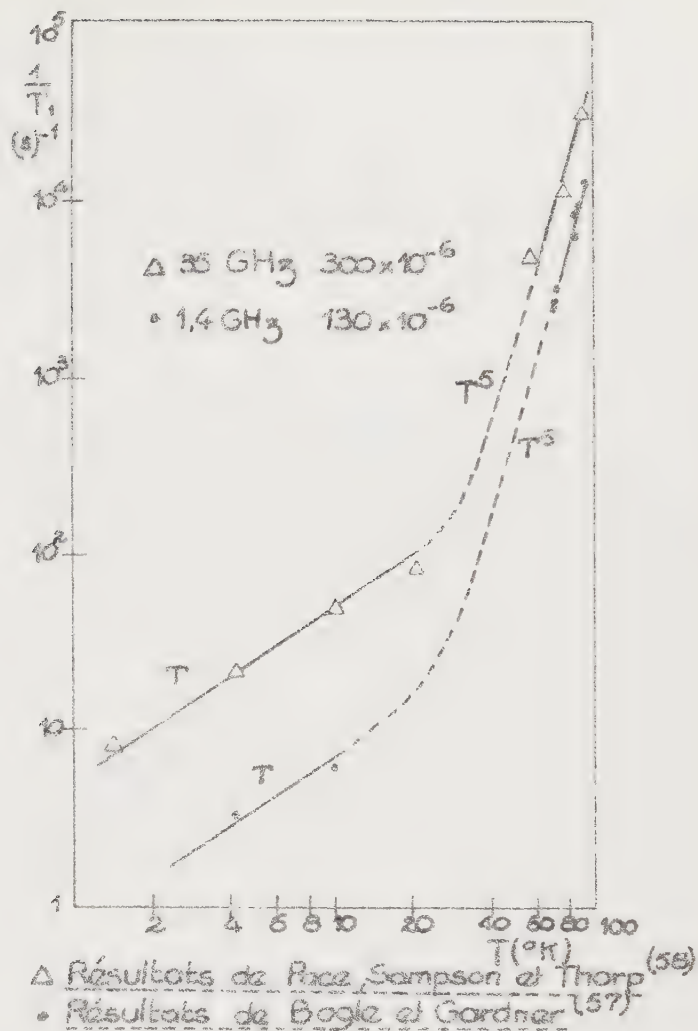
=====

D'autres études relatives aux influences de la concentration et de la température sur la relaxation des ions Cr^{3+} faites par Pace, Sampson et Thorp ⁽⁵⁸⁾, Bogle et Gardner ⁽⁵⁷⁾ Nisida ⁽⁷¹⁾ donnent les courbes tracées sur les figures 33, 34 et 35.



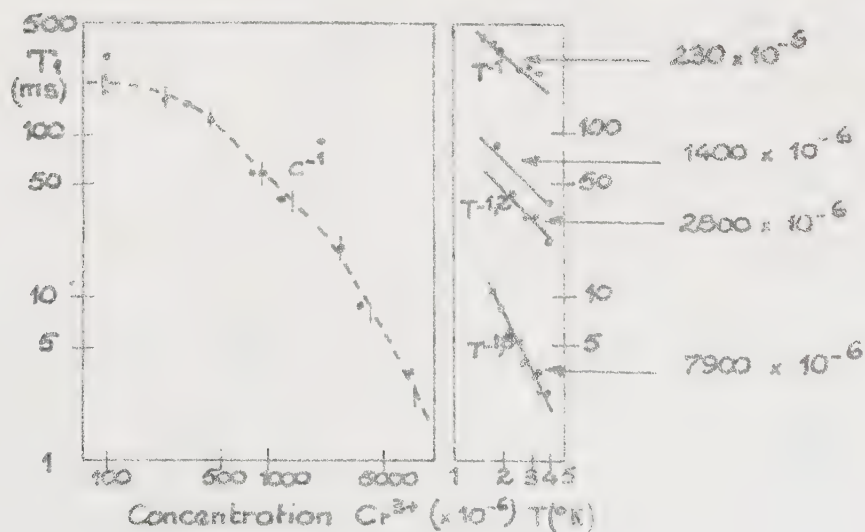
$\theta = 90^\circ$ 34,6 GHz Raiz (1-2)
 Résultats de Pace, Sampson et Thorp (58)

Figure : 33



Δ Résultats de Pace, Sampson et Thorp (58)
 • Résultats de Bogle et Gardner (57)

Figure : 34



Résultats de Nisida (72)

Figure : 35

Les résultats de Nisida montrent que T_1 varie très peu pour les faibles teneurs en chrome. Dans le cas des concentrations c comprises entre 440×10^{-6} et 2800×10^{-6} , la loi est en c^{-1} . Pour les valeurs de c supérieures, la variation de T_1 devient plus rapide.

5. Théorie de Donoho :

=====

Donoho ⁽⁴⁾ a calculé les temps de relaxation spin-réseau de Cr^{3+} dans l'alumine aux basses températures, en supposant la concentration de chrome assez faible pour que les interactions entre les ions Cr^{3+} soient négligeables.

Le processus de relaxation est celui à un phonon de Kronig ⁽¹⁾ et Van Vleck ⁽²⁾.

L'hamiltonien d'interaction spin-réseau est quadratique en spin et linéaire en déformation. Il s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{LS}} = \sum_{ij} D_{ij} S_i S_j$$

Le tenseur D est une fonction linéaire des déformations :

$$D_{ij} = \sum_{ijkl} G_{ijkl} e_{kl}$$

Il existe deux tenseurs G correspondant aux deux sites d'ions Cr^{3+} :

$$G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & -\frac{1}{2} G_{33} & G_{14} & -G_{25} & G_{16} \\ G_{12} & G_{11} & -\frac{1}{2} G_{33} & -G_{14} & G_{25} & -G_{16} \\ -(G_{11}+G_{12}) & -(G_{11}+G_{12}) & G_{33} & 0 & 0 & 0 \\ G_{41} & -G_{41} & 0 & G_{44} & G_{45} & G_{52} \\ -G_{52} & G_{52} & 0 & -G_{45} & G_{44} & G_{41} \\ -G_{16} & G_{16} & 0 & G_{25} & G_{14} & \frac{1}{2}(G_{11}-G_{12}) \end{bmatrix}$$

$G_{11}, G_{12}, G_{33}, G_{44}, G_{14}$ et G_{41} sont les mêmes pour les deux sites. G_{25}, G_{52}, G_{16} et G_{45} sont égaux en valeur absolue mais de signes opposés.

$$\begin{array}{ll} G_{11} &= 124,6 \text{ GHz} & G_{41} &= -15,0 \text{ GHz} \\ G_{12} &= -35,8 \text{ GHz} & G_{25} &= 45,0 \text{ GHz} \\ G_{33} &= 181,2 \text{ GHz} & G_{52} &= 45,0 \text{ GHz} \\ G_{44} &= 54,0 \text{ GHz} & G_{16} &= 0 \\ G_{14} &= -15,0 \text{ GHz} & G_{45} &= 0 \end{array}$$

La population est supposée la même pour les deux sites. Soient ω la pulsation des phonons et M la masse du cristal. Le déplacement des phonons de polarisation ϵ_p et de vecteur d'onde k s'écrit :

$$u(r) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{kp}^+ - a_{kp}^-) \epsilon_p e^{ikr}$$

On sait que les opérateurs a^+ et a^- transforment les états des phonons suivant les relations :

$$\begin{aligned} a_{kp}^+ |n_{kp}\rangle &= \left[(n_{kp} + 1) \hbar\omega \right]^{\frac{1}{2}} |n_{kp} + 1\rangle \\ a_{kp}^- |n_{kp}\rangle &= \left[n_{kp} \hbar\omega \right]^{\frac{1}{2}} |n_{kp} - 1\rangle \end{aligned}$$

On définit les déformations dues à ce déplacement par la relation :

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

d'où :

$$e_{ij} = \left(\frac{\hbar}{8M\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{kp}^+ - a_{kp}^-) (\epsilon_{pi} k_j + \epsilon_{pj} k_i) e^{ikr}$$

La densité d'états de phonons dans l'angle solide $d\Omega$ est :

$$\rho(E) = \frac{V \omega^2 d\Omega}{8\pi^3 \hbar v_{kp}}$$

V étant le volume du cristal et v_{kp} la vitesse de phase des phonons.

On suppose que le nombre moyen de phonons de pulsation ω satisfait à la formule de Bose Einstein :

$$\bar{n}_{kp} = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^{-1}$$

Utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps, Donoho calcule la probabilité par unité de temps de la transition qui fait passer un ion de l'état $|i\rangle$ à l'état $|j\rangle$, et un mode de phonon, de fréquence angulaire $\omega = \frac{(E_i - E_j)}{\hbar}$, de n à $n+1$:

$$w_{ij} = \frac{\omega e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{32\pi^2 \rho \hbar (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)} \int \sum_{p=1}^3 \left| \sum_{mnst} G_{mnst} \langle i | S_m S_n | j \rangle \right. \\ \left. \times (\epsilon_{ps} k_t + \epsilon_{pt} k_s) \right|^2 \frac{d\Omega}{v_{kp}^3}$$

Pour obtenir w_{ij} , il faut sommer les termes correspondant à toutes les polarisations des phonons et intégrer dans toutes les directions des vecteurs d'onde.

Si n_i est la population du niveau i , on a :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^4 (w_{ji} n_j - w_{ij} n_i)$$

avec $i = 1, 2, 3$ ou 4

On a ainsi quatre équations. Les temps de relaxation sont donnés par les inverses des valeurs propres de la matrice constituée par les coefficients des n_i . L'une des ces dernières étant nulle, on obtient donc trois constantes de temps.

Si l'on sature la transition $i - j$ et si l'on observe le rétablissement de l'équilibre entre ces deux mêmes niveaux, la différence de population $n_i - n_j$ peut s'écrire :

$$\frac{n_i - n_j}{n_{i0} - n_{j0}} = 1 + A_1 e^{-\frac{t}{T_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{T_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{T_3}} = S$$

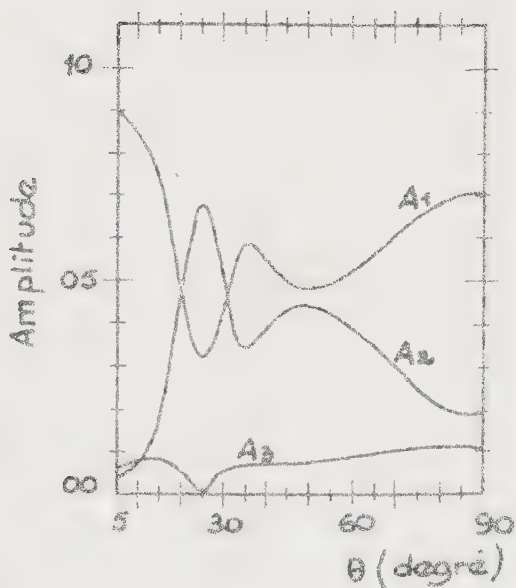
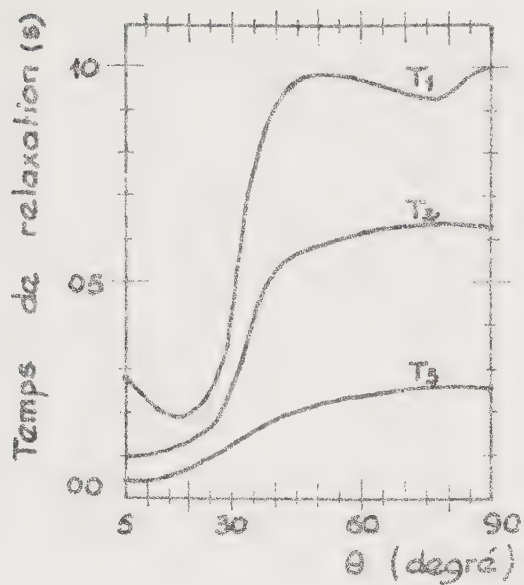
n_{i0} et n_{j0} sont les populations à l'équilibre.

S est proportionnel au signal observé au cours d'une mesure de saturation par impulsions.

Donoho a calculé les temps de relaxation T_1 , T_2 et T_3 et les amplitudes de leurs contributions A_1 , A_2 et A_3 , pour les différentes transitions, en fonction de l'orientation et de la fréquence. Les paramètres de relaxation varient beaucoup avec θ .

La figure 36 donne les courbes trouvées pour la raie $1 - 2$ à $4,2^\circ \text{K}$ et $9,3 \text{ GHz}$. Dans ce cas, lorsque θ est compris entre 40° et 60° , on doit observer deux constantes de temps.

Donoho a bien voulu nous communiquer les résultats figurant dans les tableaux des pages ci-après pour les raies $1 - 3$ dans les mêmes conditions.



Résultats de Donoho pour la transition 1.2
à 9300 MHz et 4,2°K

Figure : 36

θ (degré)	T_1 (s)	T_2 (s)	T_3 (s)	$1 + A_1 \exp(-\frac{t}{T_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{T_2}) + A_3 \exp(-\frac{t}{T_3})$
5	1,7376649	1,0243994	0,3630713	$1 - 0,8675 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,0518 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0807 \exp(-\frac{t}{T_3})$
10	1,7583595	1,0229471	0,3574308	$1 - 0,8556 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,0554 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0790 \exp(-\frac{t}{T_3})$
15	1,8040594	1,0173125	0,3469022	$1 - 0,8362 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,0879 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0759 \exp(-\frac{t}{T_3})$
20	1,8909076	1,0016363	0,3291835	$1 - 0,8121 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,1173 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0705 \exp(-\frac{t}{T_3})$
25	2,0308532	0,9603075	0,2980798	$1 - 0,7893 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,1488 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0620 \exp(-\frac{t}{T_3})$

Résultats de Doncho pour la transition (1 - 3) champ faible

9300 MHz

$T = 4,2^\circ \text{K}$

(recroissance du signal R.P.L. entre les niveaux 1 et 3 après saturation entre ces mêmes niveaux)

θ (degré)	T_1 (s)	T_2 (s)	T_3 (s)	$1 + A_1 \exp(-\frac{t}{T_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{T_2}) + A_3 \exp(-\frac{t}{T_3})$
5	1,5595499	0,4939199	0,1219064	$1 - 0,0038 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,9510 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0451 \exp(-\frac{t}{T_3})$
10	1,2331081	0,5125112	0,1354368	$1 - 0,0105 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,9457 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0437 \exp(-\frac{t}{T_3})$
15	1,2638961	0,5364931	0,1485551	$1 - 0,0436 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,9131 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0433 \exp(-\frac{t}{T_3})$
20	1,3521729	0,5729530	0,1629662	$1 - 0,0824 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,8730 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0446 \exp(-\frac{t}{T_3})$
25	1,3218624	0,6604377	0,1831255	$1 - 0,1784 \exp(-\frac{t}{T_1}) - 0,7709 \exp(-\frac{t}{T_2}) - 0,0508 \exp(-\frac{t}{T_3})$

Résultats de Donoho pour la transition (1 - 3) champ fort

9300 MHz

$T = 4,2$ °K

(recroissance du signal R.P.E. entre les niveaux 1 et 3 après saturation entre ces mêmes niveaux)

Dans la majorité des cas, A_3 est négligeable devant A_1 et A_2 . Souvent donc, l'un des temps domine. Si les valeurs de A_1 et A_2 sont importantes toutes les deux, T_1 et T_2 sont assez voisins. Dans ce cas il est difficile de tirer T_1 et T_2 de la courbe expérimentale.

- Remarque :

- - - - -

Des résultats expérimentaux sont donnés pour des concentrations inférieures à 100×10^{-6} . Ils sont en accord avec la théorie.

Les temps de relaxation varient comme T^{-1} sauf pour la raie (3 - 4) champ faible. Dans ce cas, la probabilité de transition est très petite. La relaxation est régie par les populations des niveaux 1 et 2, décroissant exponentiellement avec la température. Elle s'effectue suivant le processus d'Orbach.

6. - Travaux plus récents : essais d'interprétation des

=====

anomalies :

=====

a) A 9,3 GHz les rubis fabriqués en phase vapeur suivent

la théorie de Donoho à un facteur $\frac{1}{2}$ près :

Standley et Vaughan (5) (6) ont mesuré les temps de relaxation de Cr^{3+} de 1,6 à 4,2 °K dans des rubis provenant de sources diverses, à une fréquence voisine de 9,3 GHz. Ils trouvent des résultats compris entre 1 et 500 ms. Même pour des cristaux de concentrations égales, les temps peuvent être très différents. La variation de T_1 avec c ne paraît donc pas avoir beaucoup de signification.

Mais, pour une série d'échantillons, le temps de relaxation est sensiblement constant quelle que soit la concentration. Cette dernière est comprise entre 50 et 2000×10^{-6} .

Ces rubis ont été fabriqués par une méthode de fusion dans une flamme, mais au lieu de partir d'oxydes en poudre, ce sont du chlorure de chrome et du bromure d'aluminium gazeux qui ont été utilisés. Les résultats de Standley et Vaughan, dans le cas de ces cristaux obtenus en phase vapeur, notes "VP" par les auteurs, sont donnés dans le tableau suivant. Ils sont tous relatifs à la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0$, sauf pour le n° 8. Pour celui-ci, plus concentré, la cross relaxation se produit pour de nombreuses orientations, et les valeurs indiquées dans le tableau correspondent à la raie (1 - 3) champ faible lorsque $\theta = 0$.

Echantillon n°	Concentration	Temps de relaxation T_1 (ms)		
		1,6 °K	4,2 °K	77 °K
1	50×10^{-6}	370	150	
2	170 "	540	230	27
3	180 "	500	190	15 - 20
4	450 "	550	240	
5	470 "	350	140	33
6	500 "	540	200	
7	870 "	550	215	29
8	2000 "	420	105	30

Résultats de Standley et Vaughan : rubis VP (phase vapeur)

Les rubis obtenus par la méthode de Verneuil classique (notés V) présentent une variation de T_1 en c^{-1} .

- Variation de T_1 avec la température :

Dans tous les cas, Standley et Vaughan trouvent :

$$T_1^{-1} = AT$$

- Variation de T_1 avec l'orientation θ :

Les courbes des cristaux VP ont la forme prédite par Donoho, mais les valeurs sont en général divisées par un "facteur arbitraire 2".

Dans le cas des échantillons V, la variation de T_1 avec θ est très faible.

La figure 37 permet la comparaison de deux rubis de concentrations presque égales, l'un étant V et l'autre VP, pour la transition (2 - 3). On note une différence importante entre les deux groupes d'échantillons. Les défauts cristallins sont sensiblement les mêmes dans les deux cas. Mais la pureté chimique des rubis VP est supérieure à celle des rubis V. Aussi, Standley et Vaughan supposent-ils l'existence d'une impureté fortement couplée au réseau, à laquelle les ions Cr^{3+} excités donneraient leur énergie, et qui ensuite se relaxerait avec le réseau.

Dans la plupart des rubis, on trouve l'ion Fe^{3+} . Le croisement des raies de Cr^{3+} et Fe^{3+} et la cross relaxation entre les deux ions pourrait entraîner une diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} . Mais Standley et Vaughan estiment que Fe^{3+} ne se relaxe pas assez rapidement pour rendre compte des résultats observés. En effet, dans l'échantillon V de concentration en Cr^{3+} $c = 480 \times 10^{-6}$, les temps des deux ions sont du même ordre de grandeur.

Cr^{4+} ne paraît pas non plus être l'impureté en cause (73).

Il pourrait s'agir de Fe^{2+} ou Cr^{2+} qui sont très couplés au réseau. Leurs raies sont fortement élargies, ce qui les rend très difficile à détecter. Cr^{2+} présente un effet Jahn-Teller.

Cela permettrait d'expliquer la variation du temps de relaxation avec la concentration, le pourcentage de ces ions, en particulier de Cr^{2+} , augmentant avec la quantité de chrome contenue dans le cristal.

Des mesures par absorption acoustique (74) ont donné des temps de relaxation longs et indépendants de c, même pour les rubis V.

b) A 35 GHz la différence entre les rubis VP et V est

moins importante :

Lees Moore et Standley (7) ont repris les mêmes mesures comparatives à 35 GHz avec les échantillons étudiés par Standley et Vaughan.

Comme à 9,3 GHz, il existe une grande divergence des résultats, mais la différence entre les cristaux VP et V devient moins évidente. Si l'indépendance de T_1 avec c pour les rubis VP est réelle, elle s'étend sur un domaine moindre de concentration.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus par les auteurs pour la raie (2 - 3) :

Echantillon n°	Concentration	Temps de relaxation T_1 (ms)	
		4,2 °K	1,8 °K
2	VP 170×10^{-6}	39	66
4	VP 450 "	30	50
5	VP 470 "	16	
6	VP 500 "	19	41
7	VP 870 "	28	40
8	VP 2000 "	16	36
9	V 480 "	15	
10	V 1600 "	28	44
11	V 2100 "	23	39
12	V 3000 "	21	

Résultats de Lees, Moore et Standley

- Variation de T_1 avec la température :

- - - - -

T_1 est proportionnel à T^{-n} . Pour tous les échantillons numérotés de 1 à 10, n est égal à 1. Pour les rubis n° 11, 12 et 13, n vaut respectivement 1,18, 1,36, et 1,26. Les mesures faites à 9,3 GHz donnaient toujours n égal à 1.

- Variation de T_1 avec l'orientation θ :

- - - - -

Les cristaux VP présentent des courbes similaires à celles obtenues théoriquement par Donoho, mais l'accord est moins bon qu'à 9,3 GHz et le facteur correctif est ici $\frac{1}{4}$ au lieu de $\frac{1}{2}$.

Les rubis V donnent des temps de relaxation du même ordre de grandeur, mais comme à 9,3 GHz la variation avec θ est faible.

En définitive, l'accord avec la théorie est moins bon à 35 GHz qu'à 9,3 GHz. Lees, Moore et Standley pensent que la cross relaxation harmonique du chrome est une cause de ce résultat. En effet, elle joue un rôle plus important dans le cas des fréquences plus élevées.

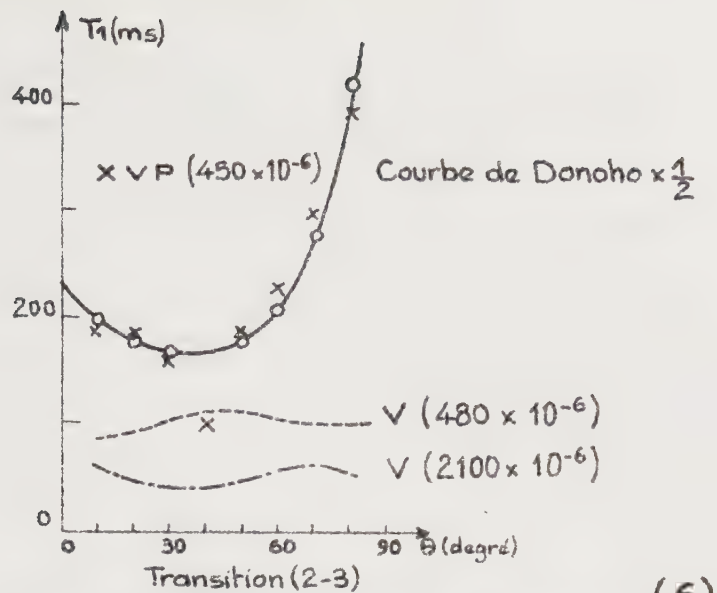
La différence essentielle entre les rubis VP et V est la variation de T_1 avec l'orientation.

c) Influence des imperfections cristallines :

Mason et Thorp⁽⁷⁵⁾ mesurent, par étude aux rayons X, les imperfections cristallines d'une série d'échantillons.

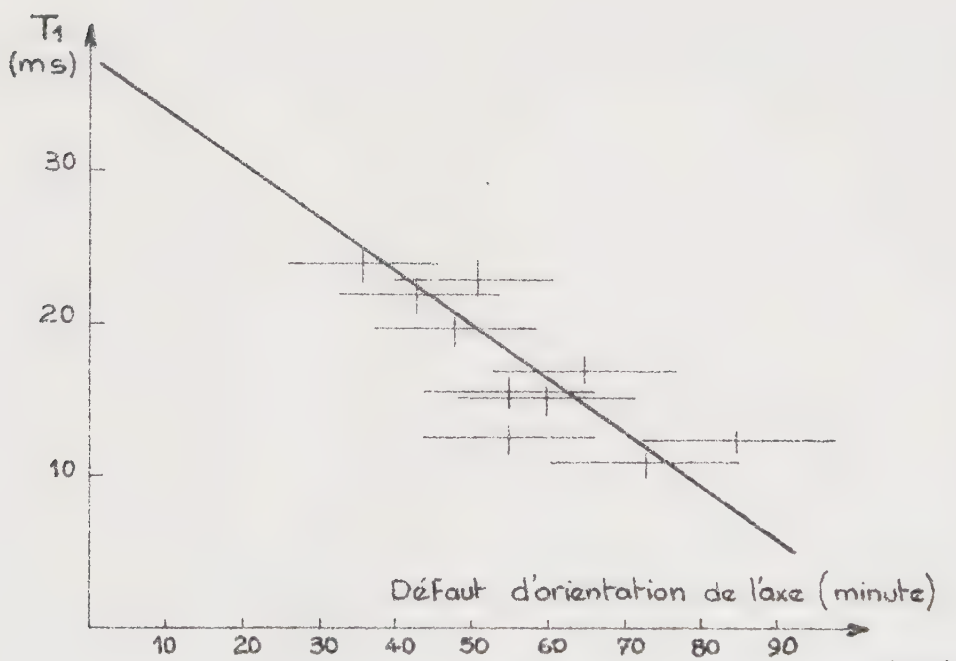
Ils obtiennent pour la transition $-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$ à $\theta = 90^\circ$ une dépendance linéaire du temps de relaxation avec la variation d'orientation de l'axe cristallin, à 4,2 °K et 35 GHz. (Figure : 38).

Aux basses températures, T_1 est donc sensible aux imperfections cristallines.



Résultats de Standley et Vaughan (6)

Figure : 37



Résultats de Mason et Thorp (75)

Figure : 38

Mais dans la région Raman, ces dernières ne paraissent avoir aucune influence sur le temps de relaxation.

De plus, Mason et Thorp font aussi une étude comparative de la dépendance de T_1 avec la température pour des rubis VP, V et obtenus par la méthode de Czochralski, ayant des concentrations égales en chrome. Ils trouvent les mêmes résultats : valeurs identiques et loi en T^{-1} dans les trois cas. La seule différence est la concentration de Fe^{3+} , soit environ :

60×10^{-6} pour le rubis V

30×10^{-6} pour le rubis VP

inférieure à 20×10^{-6} pour le rubis de Czochralski.

7. - Mesures de T_1 à la température ordinaire :

=====

Clément (76) effectue, à la température ordinaire, des mesures du temps de relaxation de Cr^{3+} par la méthode de Hervé et Pescia⁽²³⁾.

CHAPITRE III

RESULTATS DE NOS MESURES

La concentration des rubis étudiés est comprise entre 50×10^{-6} et 500×10^{-6} . Elle est le plus souvent inférieure à 250×10^{-6} pour minimiser l'influence des paires d'ions Cr^{3+} .

1. - Diagramme des raies : =====

Nous observons les différentes raies de Cr^{3+} à 9300 MHz. Les courbes donnant les valeurs du champ magnétique de résonance en fonction de l'orientation θ , pour chaque transition, sont représentées sur la figure 39.

Lorsque $\theta = 0$, trois raies seulement sont permises. Elles correspondent à $\Delta m_S = 1$ et à des transitions entre les états purs

$$| -\frac{1}{2} \rangle, | \frac{1}{2} \rangle \text{ et } | \frac{3}{2} \rangle :$$

Par ordre de champ croissant, ce sont :

$$\begin{array}{lll} \frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} & \text{ou } (1 - 3) \text{ champ faible} & \text{ou } (1 - 3)_1 \\ -\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} & \text{ou } (1 - 3) \text{ champ fort} & \text{ou } (1 - 3)_2 \\ \frac{1}{2} \longrightarrow \frac{3}{2} & \text{ou } (1 - 2) & \end{array}$$

2. - Largeurs de raies : =====

Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe du rubis, elles ont la forme indiquée sur la figure 43.

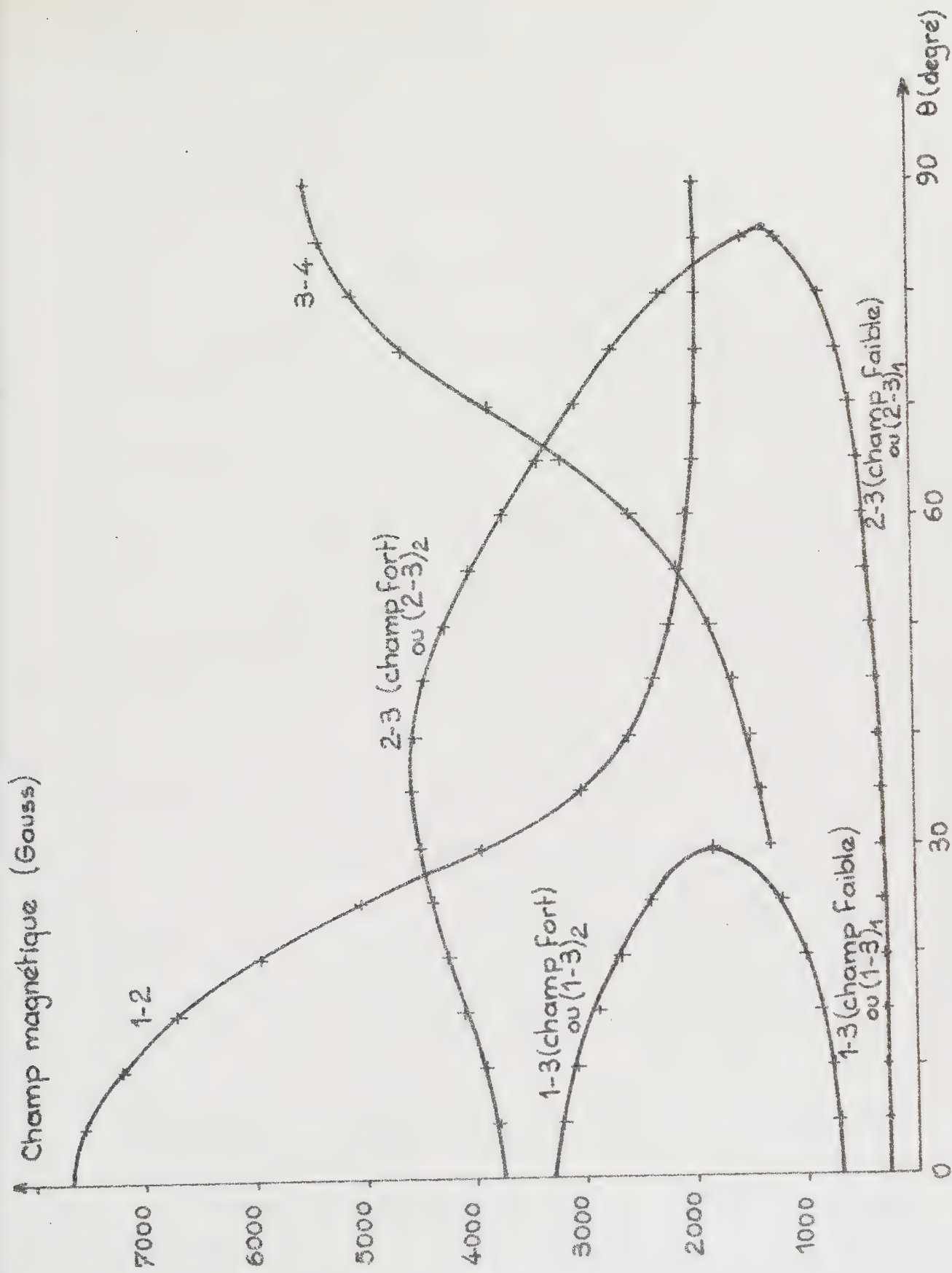


Figure: 39



Figure : 43

La raie $-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$ est moins large et plus intense que les deux autres.

Remarque :

- - - - -

Pour les faibles concentrations, on peut voir de chaque côté de celle-ci une petite raie d'intensité environ dix fois plus faible.

Il s'agit de deux des quatre composantes hyperfines de Cr^{53} , dont la concentration est égale à 9,4 % ⁽³⁷⁾ dans le mélange naturel d'isotopes. Cr^{53} a un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$.

Les transitions $\frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{3}{2}$ sont affectées par les variations de D, aussi sont-elles plus larges.

a) Etude des rubis fabriqués avec le chalumeau :

Les figures 40 et 41 montrent les courbes de largeurs de raie, en fonction de l'orientation, pour les transitions (1 - 3) champ faible et (1 - 3) champ fort, obtenues avec quelques uns de nos échantillons. Elles correspondent à des concentrations égales respectivement à :

70×10^{-6} , 110×10^{-6} , 250×10^{-6} , et 500×10^{-6} .

Lorsque la teneur en chrome est faible, la largeur de raie est pratiquement indépendante de la concentration.

Les mesures représentent la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption.

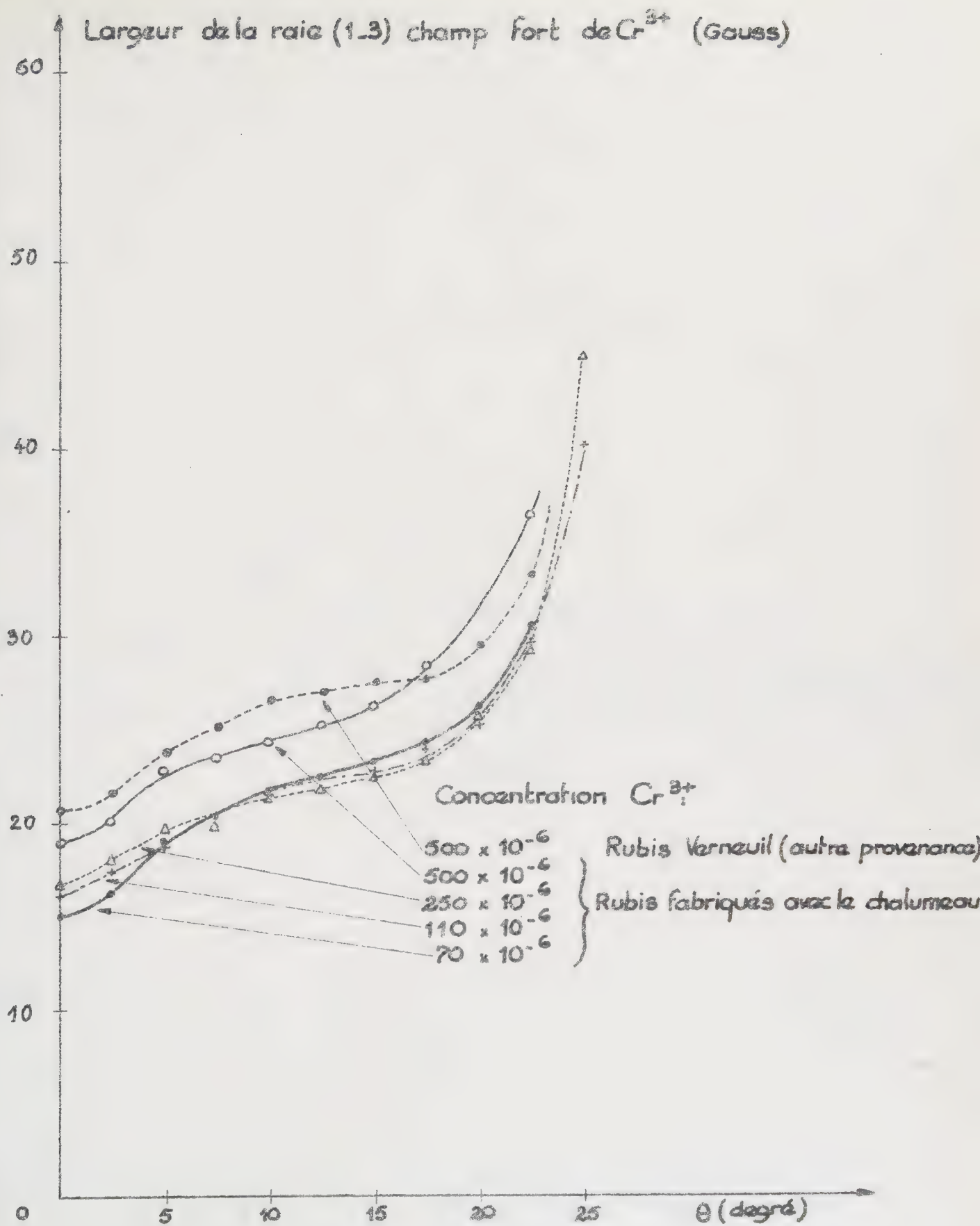


Figure : 40

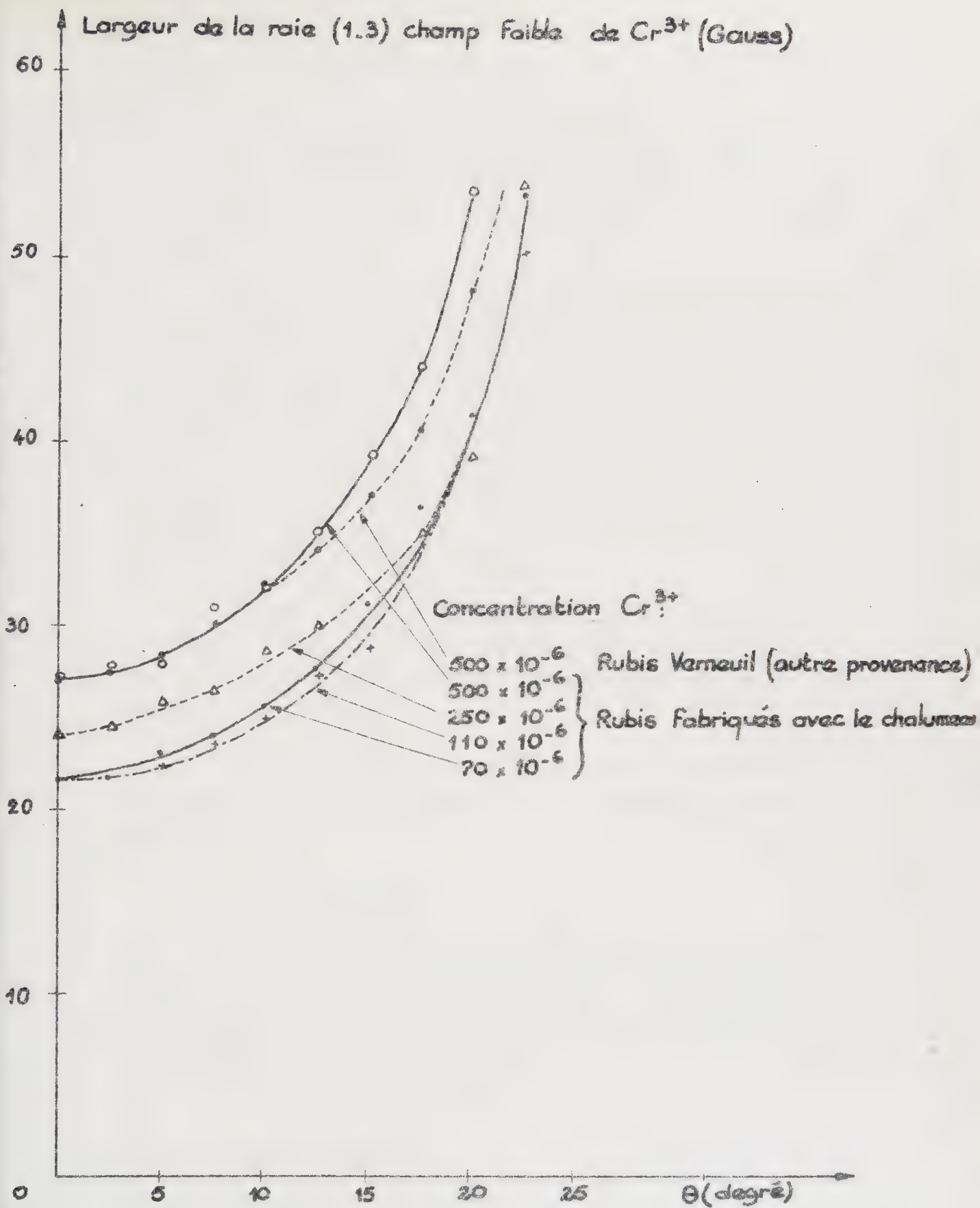


Figure : 41

b) Comparaison avec des échantillons industriels :

Des courbes analogues sont tracées pour des rubis d'autres provenances.

Sur les figures 40 et 41, on peut voir que le cristal de concentration égale à 500×10^{-6} donne des résultats comparables à ceux obtenus avec un échantillon industriel de teneur en chrome identique, fabriqué aussi par la méthode de Verneuil. La raie (1 - 3) champ fort est moins large pour le nôtre lorsque θ est compris entre 0 et 17° . Les largeurs sont identiques pour la transition (1 - 3) champ faible de 0 à 10° . Pour les autres orientations, le cristal obtenu avec notre chalumeau fournit des valeurs un peu supérieures à celles présentées par l'autre rubis.

La figure 42 permet de conclure que notre échantillon de concentration 110×10^{-6} et un cristal de concentration voisine, 125×10^{-6} , fabriqué par la méthode de Czochralski, donnent des courbes identiques.

Ces études comparatives montrent que les qualités de nos rubis et des échantillons fabriqués industriellement sont équivalentes dans ce domaine.

c) Conclusion :

Les trois modèles de Wenzel et Kim expliquent l'allure des courbes. Mais les largeurs de raies auxquelles ils conduisent sont inférieures à celles observées expérimentalement. En particulier, lorsque θ est supérieur à 20° , le désaccord devient très important. Il existe donc d'autres causes d'élargissement.

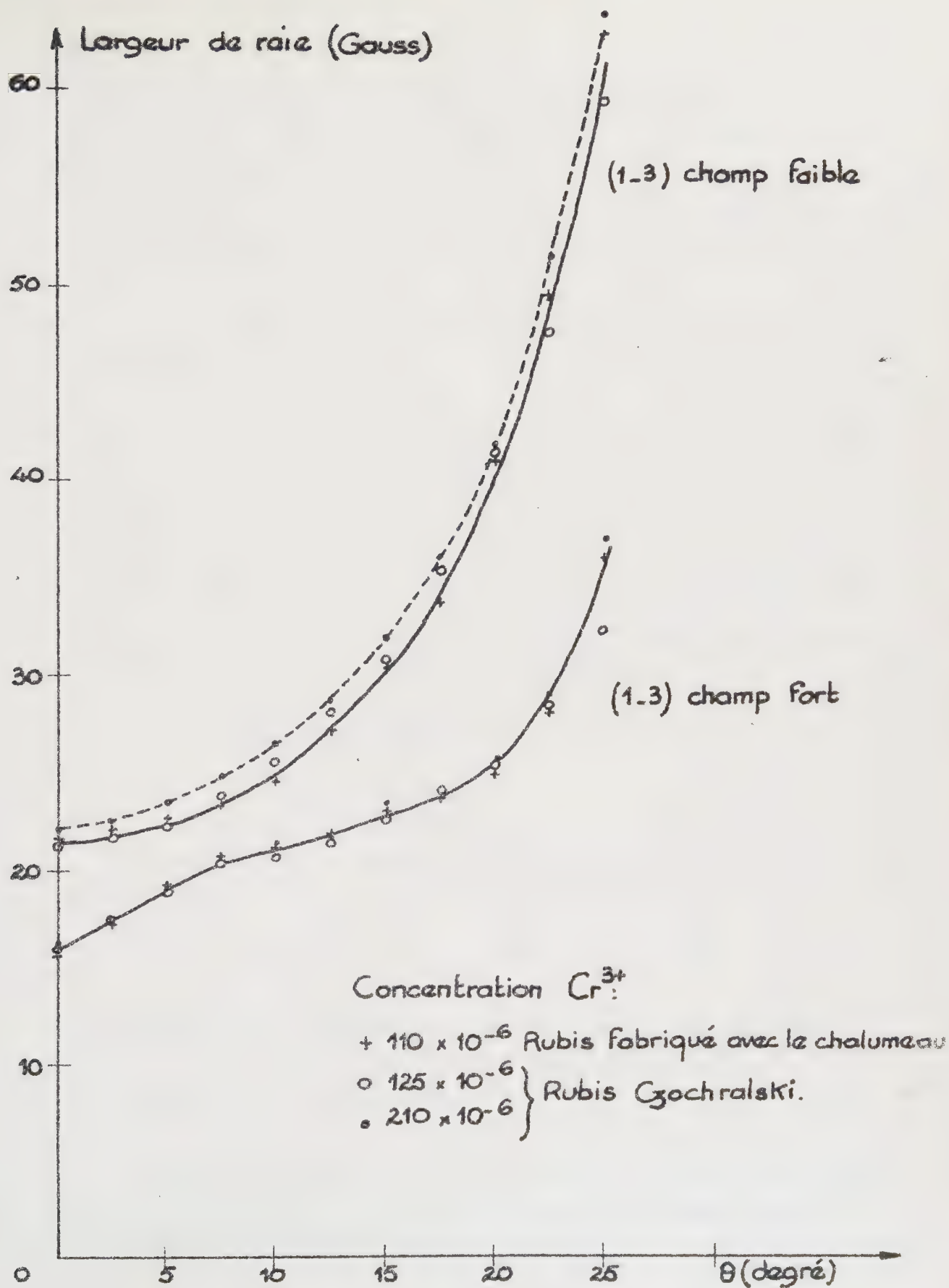


Figure : 42

La présence d'impuretés et de défauts de charges en est sans doute une . Leur influence peut se manifester de différentes façons. S'ils sont placés au voisinage des ions Cr^{3+} (même dans le cas de faibles concentrations), il est possible qu'ils créent des champs électriques, variant d'un site à l'autre, assez importants pour élargir et même séparer les raies de Cr^{3+} .

Les impuretés peuvent aussi provoquer des déformations qui augmentent les largeurs de raies.

Aussi, dans la troisième partie de ce travail, donnons-nous quelques résultats de mesures de largeurs de raies pour chaque série de rubis dopés étudiée. Dès maintenant, nous pouvons signaler que l'influence des impuretés est très importante pour la raie (1 - 3) champ faible, alors que la raie (1 - 3) champ fort n'est pratiquement pas élargie lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal. Zverev ⁽⁶⁵⁾ observe les mêmes phénomènes dans le cas de rubis irradiés par des neutrons rapides et des rayons γ .

3. - Temps de relaxation : =====

a) Forme des signaux :

En utilisant les valeurs indiquées par Donoho, nous avons tracé la courbe :

$$1 - S = -A_1 e^{-\frac{t}{T_1}} - A_2 e^{-\frac{t}{T_2}} - A_3 e^{-\frac{t}{T_3}}$$

en coordonnées semi-logarithmiques pour les raies (1 - 3) champ fort et (1 - 3) champ faible lorsque $\theta = 5^\circ$.(Figures 44 et 45).

- Transition (1 - 3) champ fort : -----

Pour la première, (1 - 3) champ fort, on observe pratiquement une droite donnant une constante de temps approximativement égale à T_2 : soit 494 ms (Figure : 44).

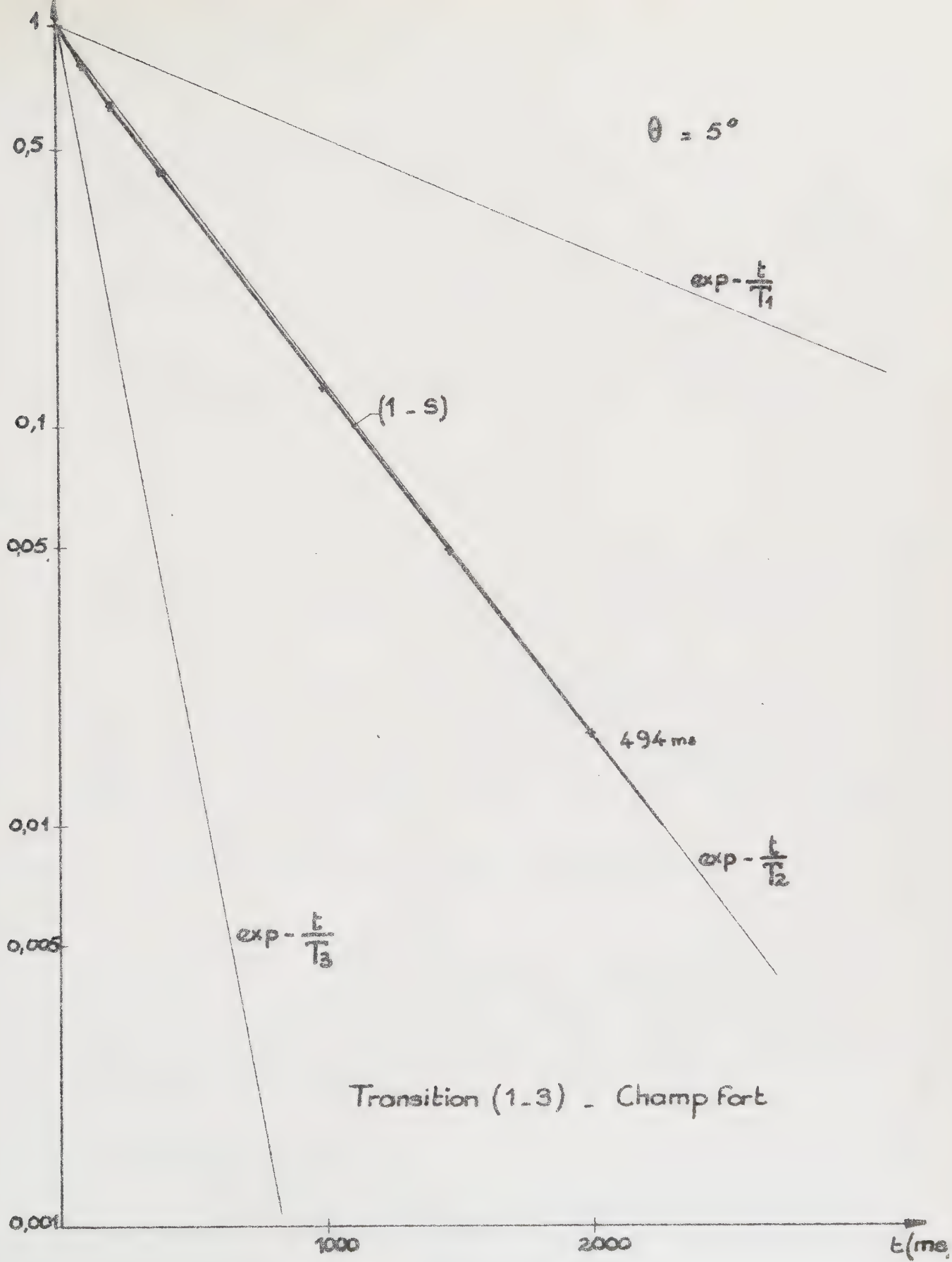


Figure : 44

Conformément à ce résultat, les courbes expérimentales de réapparition du signal R.P.E. après l'impulsion ont sensiblement la forme d'une seule exponentielle. Dans ces conditions, pour $\theta = 5^\circ$, on trouve un temps constant de 300 ms pour tous les rubis fabriqués avec notre chalumeau de Verneuil, de concentration c inférieure ou égale à 250×10^{-6} . Donc, par rapport à la théorie, nous avons un "facteur arbitraire" d'environ $\frac{3}{5}$. Les cristaux plus concentrés donnent une constante de temps plus faible. Par exemple, pour $c = 500 \times 10^{-6}$, nous trouvons 100 ms.

- Transition (1 - 3) champ faible :

- - - - -

Le début de la courbe 1 - S de la transition (1 - 3) champ faible n'est pas rectiligne (Figure : 45). Mais après une seconde, la pente devient constante et donne T_1 , soit 1740 ms.

La courbe obtenue expérimentalement pour $\theta = 0$ avec un rubis de concentration 70×10^{-6} est aussi représentée sur la figure 45. Elle a sensiblement la forme attendue, mais les valeurs sont divisées par 2. Un cristal pour lequel $c = 250 \times 10^{-6}$ donne $T_1 = 500$ ms au lieu de 800 pour 70×10^{-6} .

- Cas où les amplitudes A_1 , A_2 et A_3 sont comparables :

- - - - -

La figure 46 montre deux formes de signaux qu'il est possible de rencontrer. La première correspond à $T_1 = 100$ ms, $T_2 = 50$ ms et $T_3 = 10$ ms. Les amplitudes relatives aux trois temps sont égales. Si une expérience donne une telle courbe, il est difficile de déterminer les temps de relaxation.

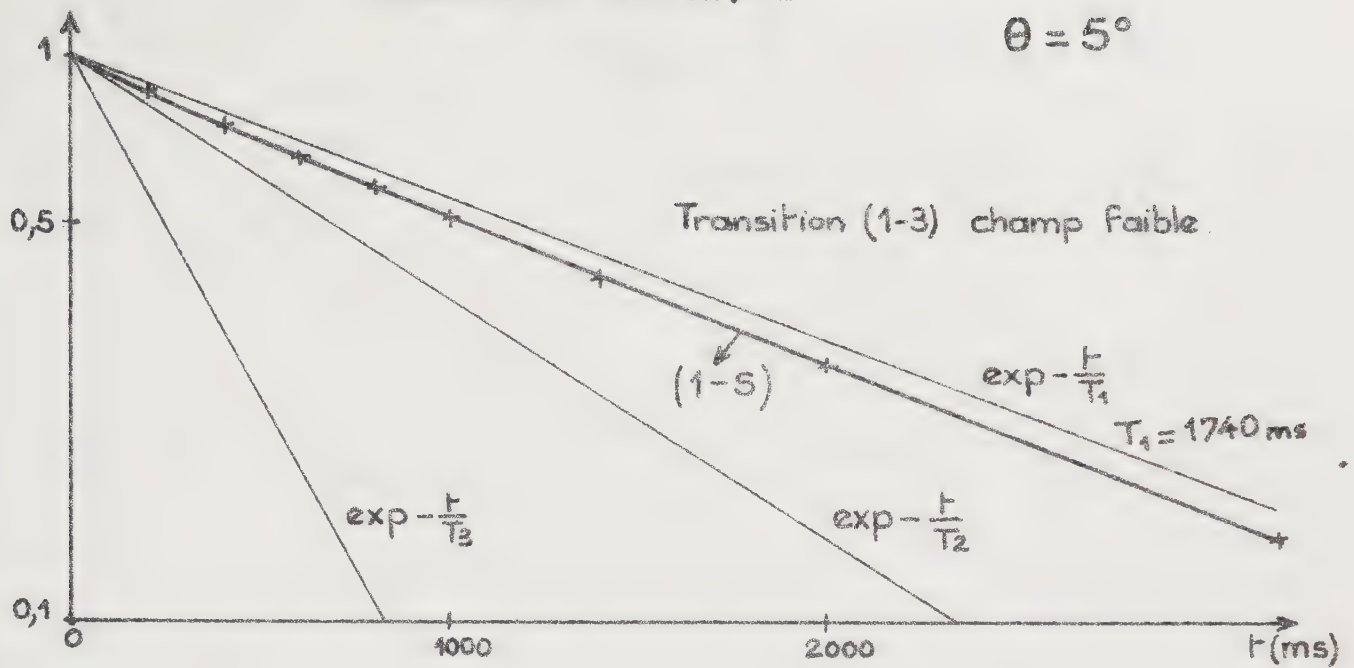
- Transition (1 - 2) :

- - - - -

La deuxième est conforme à des résultats obtenus pour la raie (1 - 2) lorsque θ est voisin de 45° .

Courbe théorique

$\theta = 5^\circ$



Courbe expérimentale

$\theta = 5^\circ$

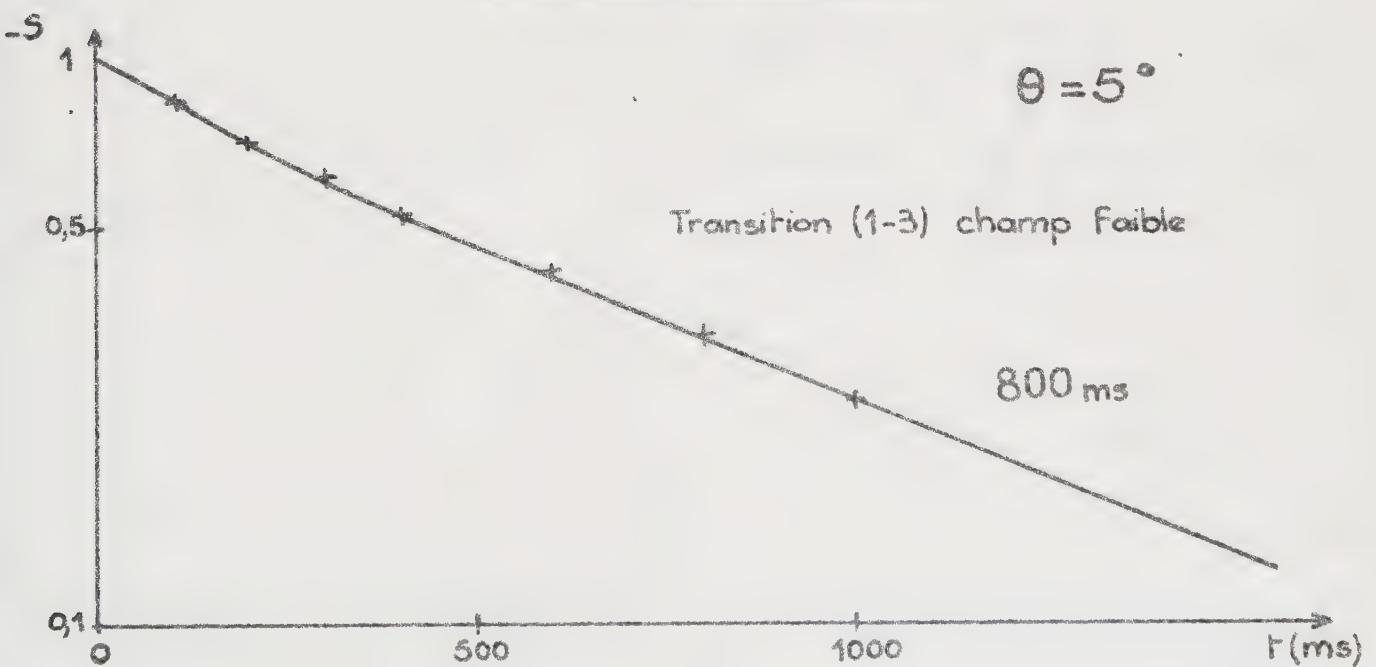


Figure: 45

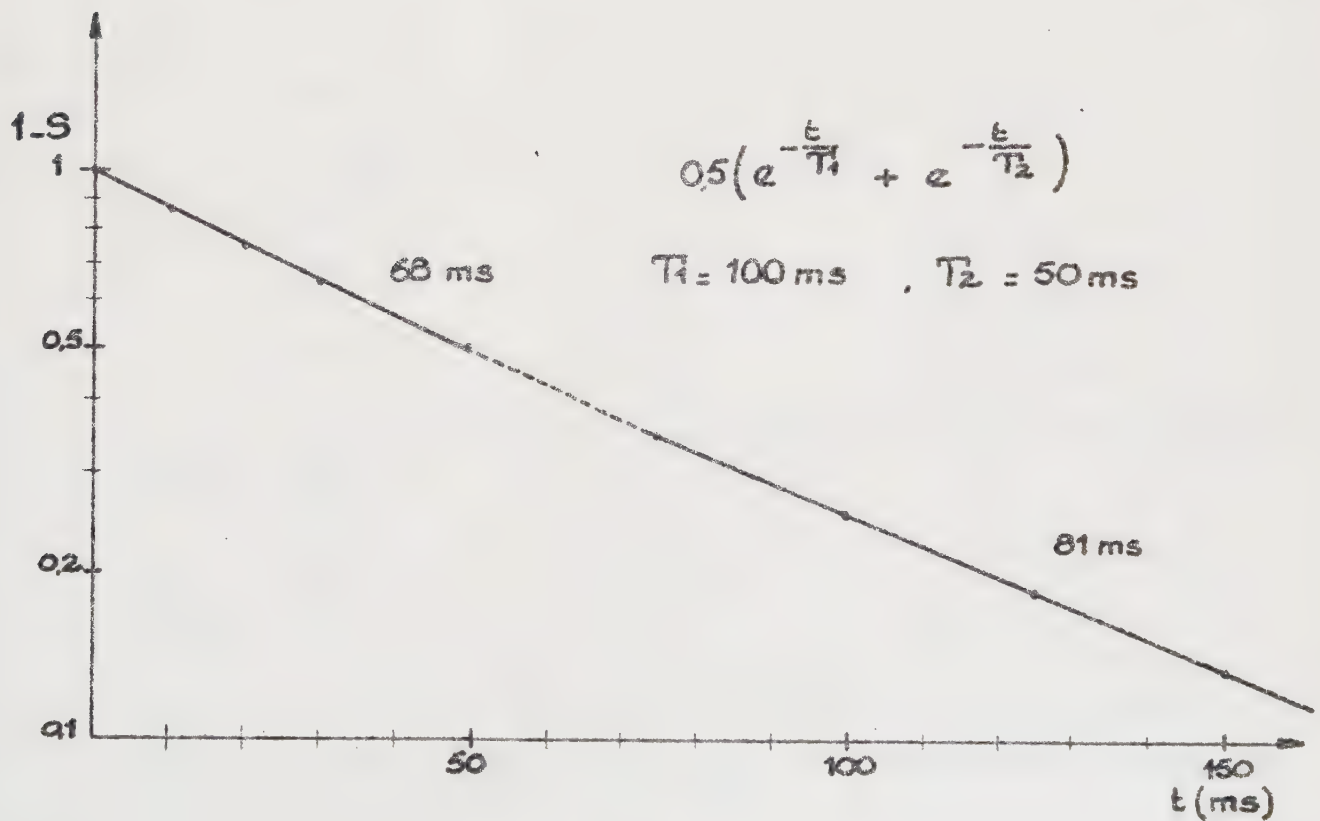
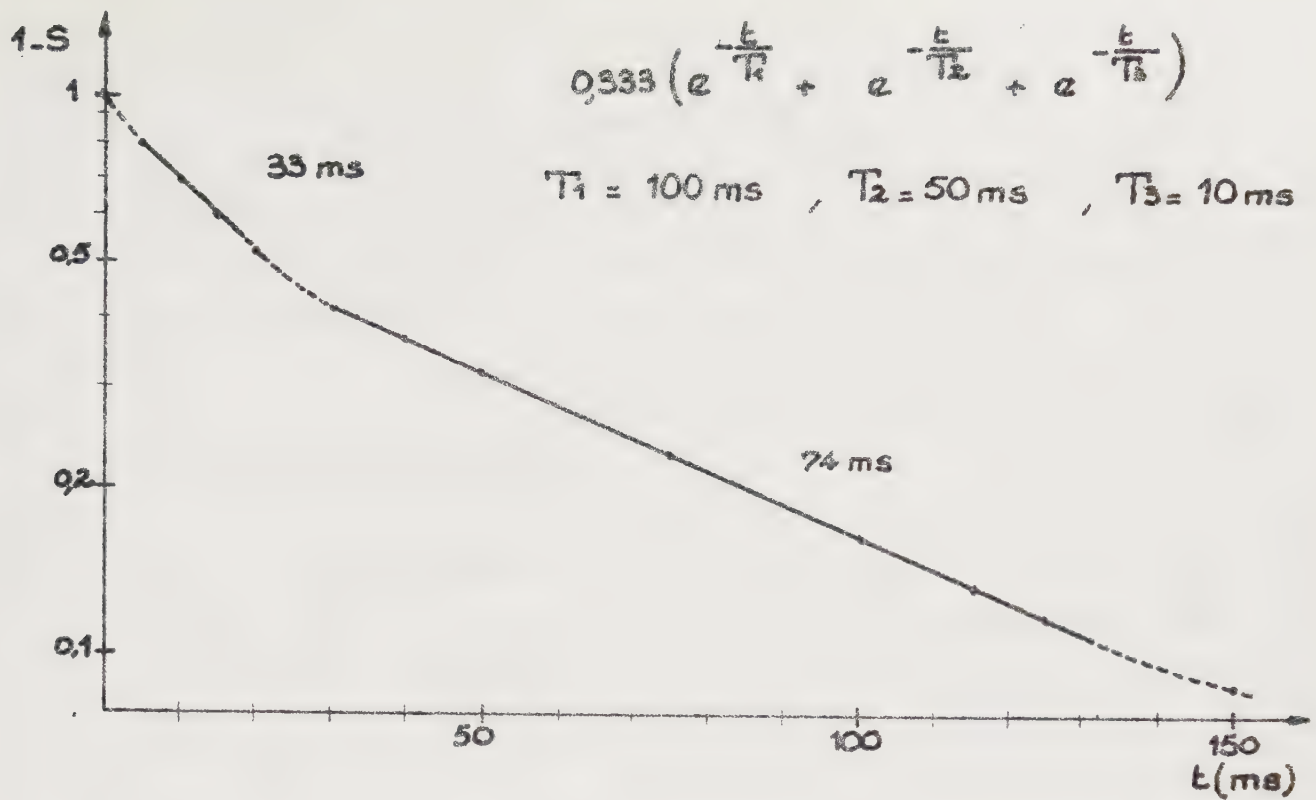


Figure: 46

Dans ce cas, nous avons supposé $A_3 = 0$, $A_1 = A_2 = -0,5$
 $T_1 = 100$ ms et $T_2 = 50$ ms. La courbe résultante donne alors deux
 temps égaux respectivement à 68 ms et 81 ms. Pour la transition et
 l'orientation indiquées, nous observons en général deux constantes de
 temps voisines, ou même une seule comprise entre T_1 et T_2 .

b) Variation du temps de relaxation avec l'orientation.

Cross relaxation harmonique :

Les diagrammes de Mims et Mc Gee et celui des transitions
 de Cr^{3+} à 9300 MHz (Figure : 27) permettent de déterminer les condi-
 tions de cross relaxation à 3 spins. Les intersections de F, correspon-
 dant à la transition (1 - 3) champ fort, avec les courbes $X = mF$ (où
 $m = 2$ ou $\frac{1}{2}$) donnent :

pour $\theta = 17^\circ$	$A = 2F$	soit $2\nu_{13} = \nu_{34}$
$\theta = 24^\circ$	$E = 2F$	soit $2\nu_{13} = \nu_{24}$

De même pour la raie (1 - 2) notée C,

si $\theta = 39^\circ$	$E = 2C$	$2\nu_{12} = \nu_{24}$
$\theta = 47^\circ$	$C = 2B$	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$
$\theta = 72,5^\circ$	$C = 2A$	$\nu_{12} = 2\nu_{34}$

De plus, la raie (1 - 2) en croise deux autres (cross relaxa-
 tion à 2 spins) :

$\theta = 54,5^\circ$	$C = A$	$\nu_{12} = \nu_{34}$
$\theta = 82,5^\circ$	$C = B$	$\nu_{12} = \nu_{23}$

La figure 47 montre le comportement du temps de relaxation
 avec l'orientation pour trois de nos rubis de concentrations respectives
 70×10^{-6} , 110×10^{-6} et 250×10^{-6} .

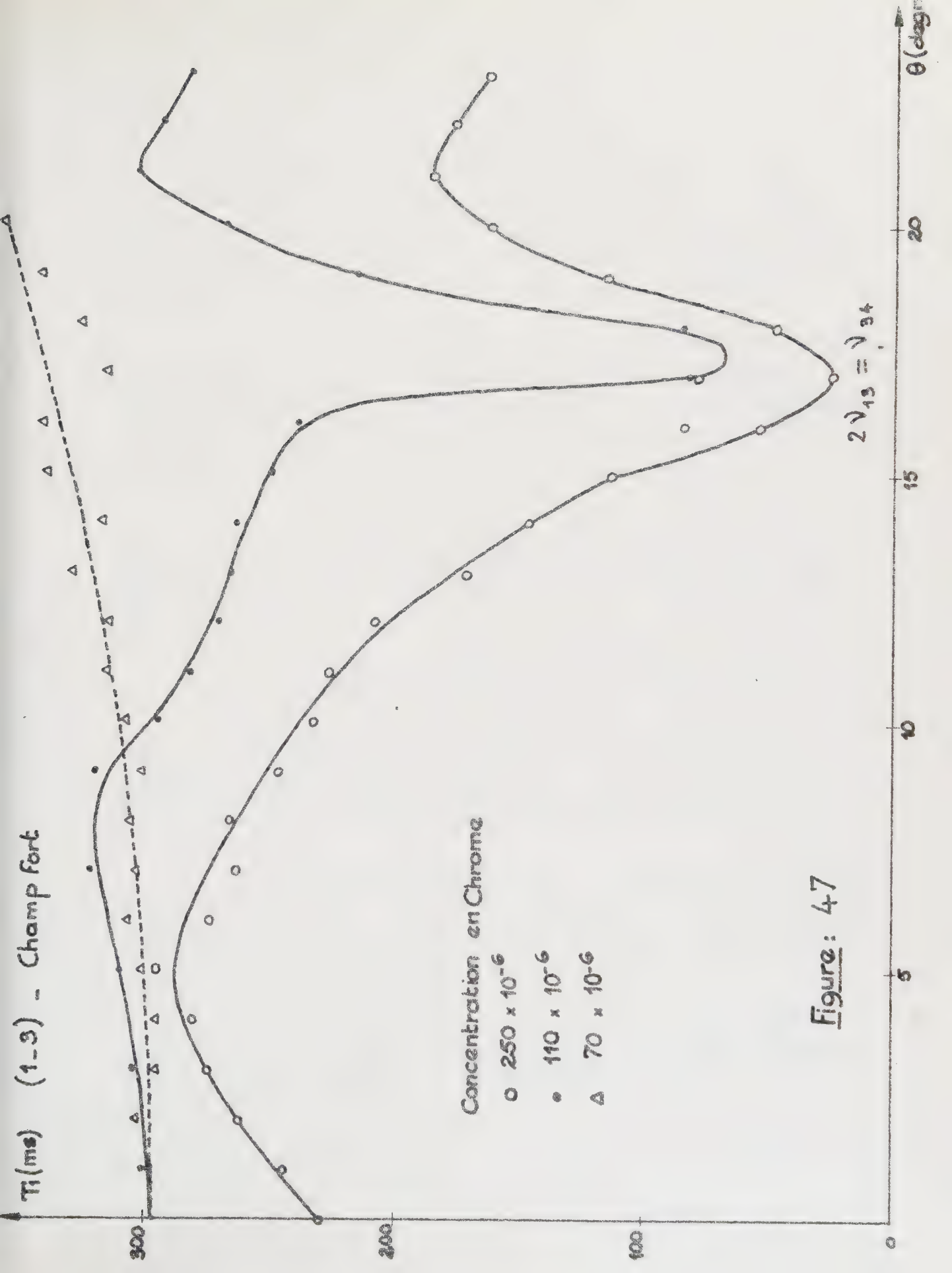


Figure: 47

La transition étudiée est (1 - 3) champ fort. La courbe tracée en pointillés résulte des calculs de Donoho, mais les valeurs données sont multipliées par $\frac{3}{5}$. Elle correspond aux mesures obtenues avec le cristal le plus dilué. Pour les deux autres échantillons, on trouve le minimum prévu à $\theta = 17^\circ$. Sa valeur varie comme c^{-2} .

La figure 48 représente le temps de relaxation d'un cristal pour lequel $c = 125 \times 10^{-6}$ fabriqué par la méthode de Czochralski. Elle est approximativement la même que celle du rubis de concentration voisine obtenue avec le chalumeau (Figure : 47). L'effet de la cross relaxation harmonique est aussi important dans les deux cas.

Une étude comparative des temps de relaxation des deux échantillons (industriel et fabriqué avec notre chalumeau) de teneur en chrome égale à 500×10^{-6} donne aussi les mêmes résultats pour les deux cas.

c) Variation du temps de relaxation avec la température :

Nous avons étudié plus particulièrement les deux raies (1 - 3) quand le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal. Lorsque la concentration est inférieure ou égale à 250×10^{-6} , on observe la loi en T^{-1} du processus à un phonon, pour les deux transitions (Figure : 49).

Il en est de même pour la raie (1 - 3) champ faible des rubis tels que $c = 500 \times 10^{-6}$. Mais la variation est en $T^{-0,6}$ dans ce cas, pour la transition (1 - 3) champ fort (Figure : 49). Un phénomène de cross relaxation peut contribuer à une telle loi.

La relaxation de Cr^{3+} dans le cristal de teneur en chrome égale à 125×10^{-6} , obtenu par tirage s'effectue suivant le processus direct. (Figure : 50 raie (1 - 3) champ fort, $\theta = 0$).

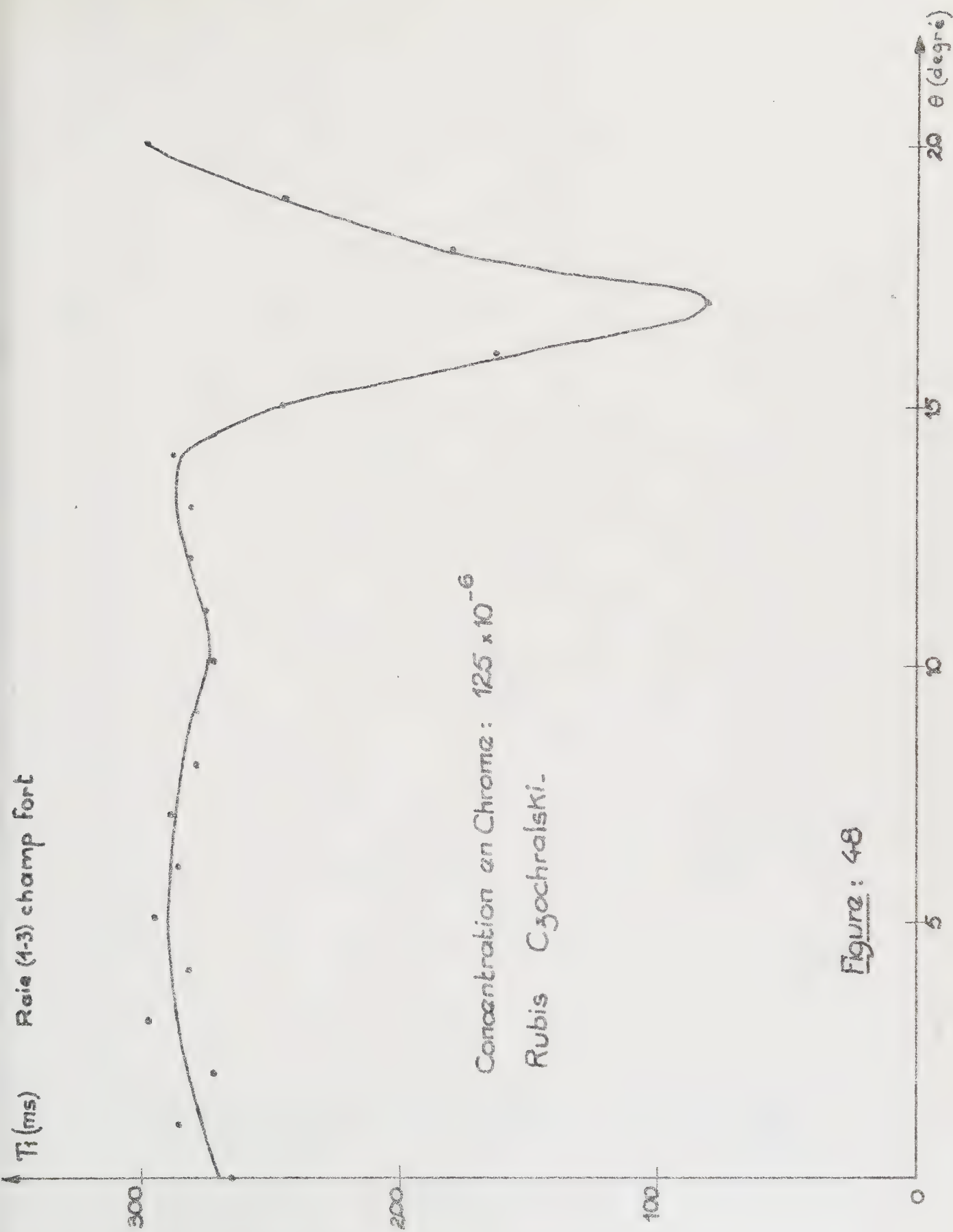


Figure: 48

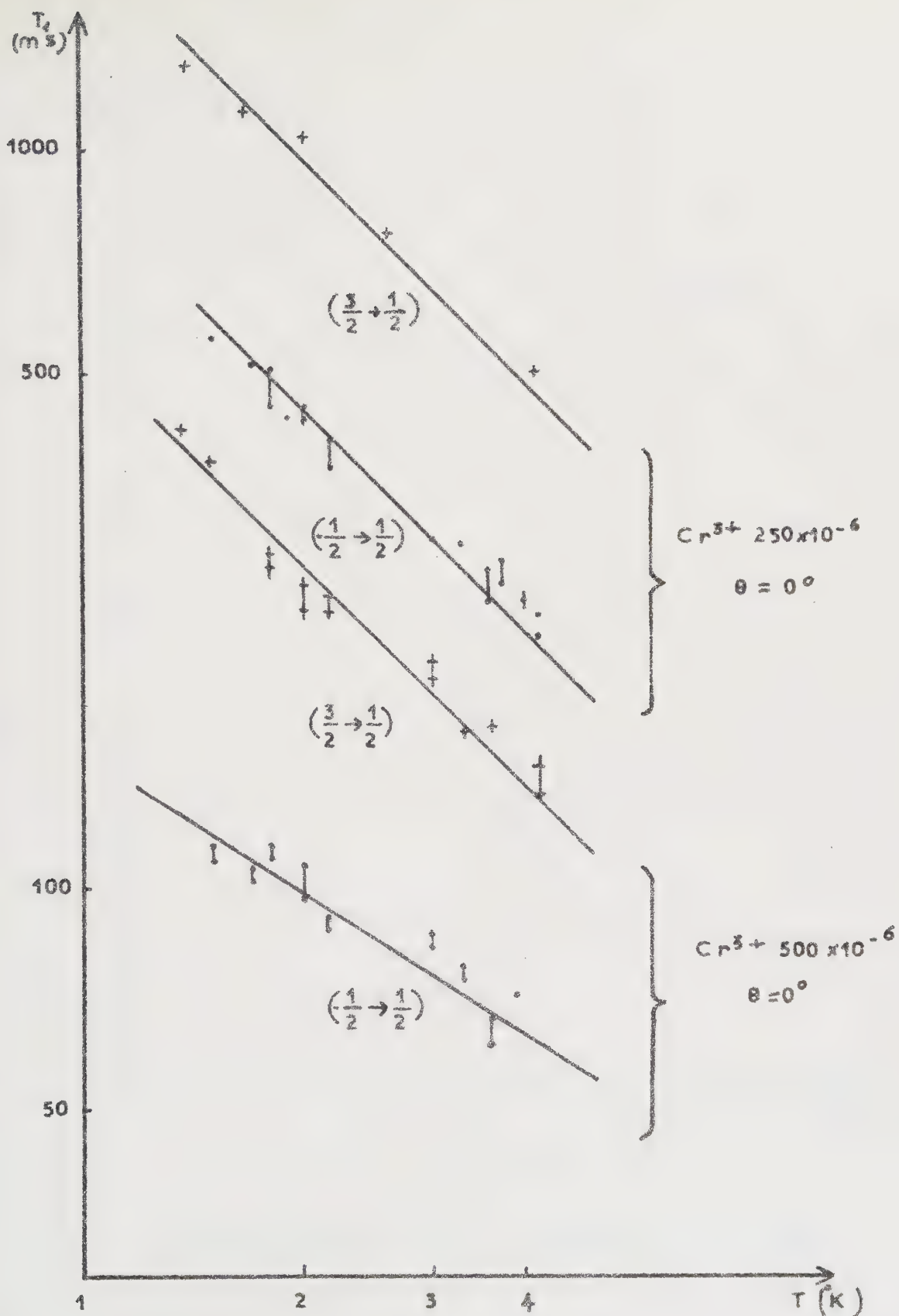


Figure: 49

Rubis fabriqués par la méthode de Verneuil

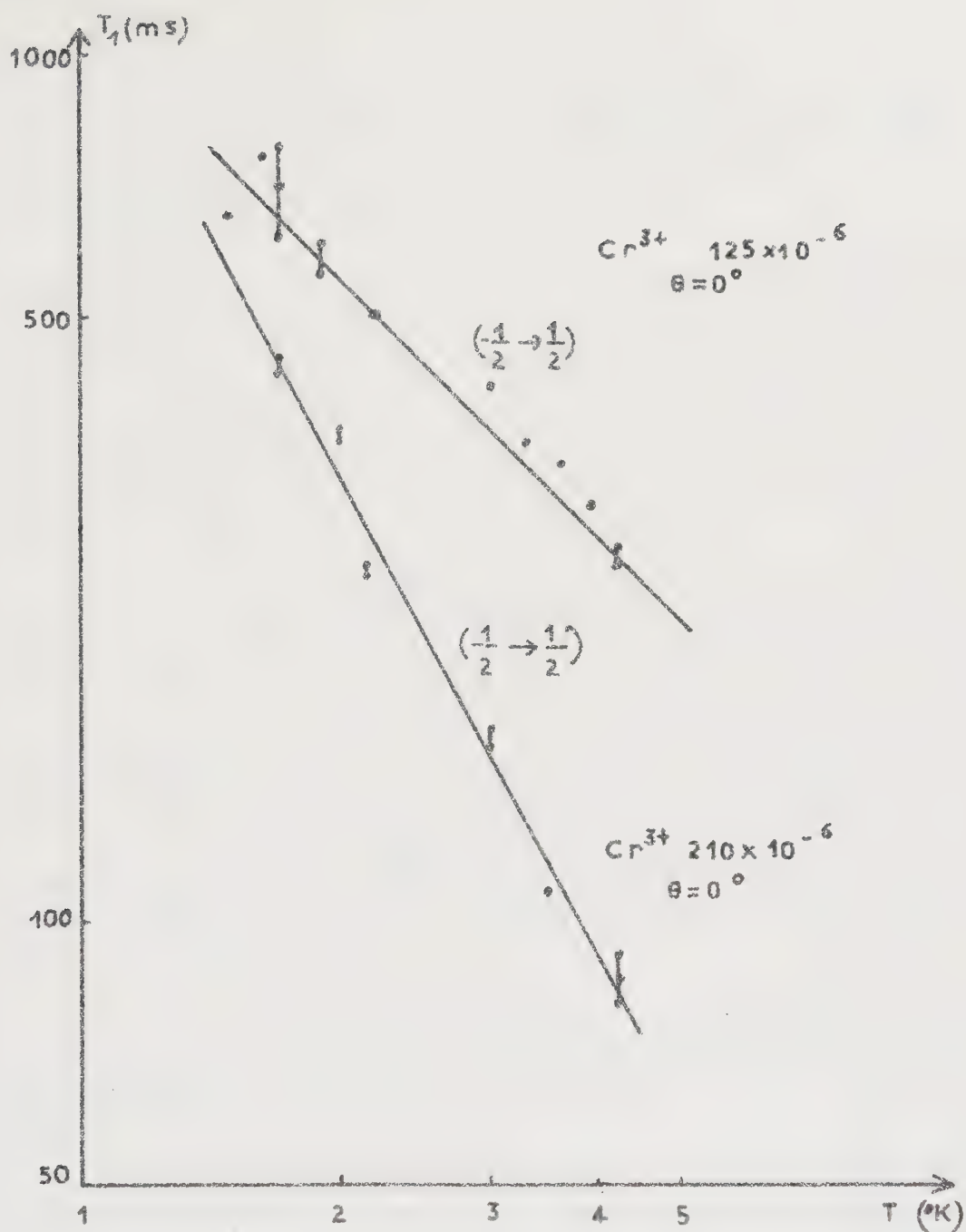


Figure: 50

Rubis fabriqués par la méthode de Czochralski

d) Etude du comportement anormal d'un échantillon

fabriqué par la méthode de Czochralski :

Le deuxième rubis obtenu par ce procédé, de concentration c égale à 210×10^{-6} donne à $4,2^\circ\text{K}$ pour la raie (1 - 3) champ fort, lorsque $\theta = 0$, un temps de relaxation de 87 ms. Il varie comme $T^{-1,9}$ (ou environ $\exp \frac{4,8}{T}$) de $1,5$ à $4,2^\circ\text{K}$ (Figure : 50) . Ce résultat est anormal pour une telle valeur de c . La loi en T est voisine de celle obtenue par Gill pour des échantillons dix fois plus concentrés.

Les raies de Cr^{3+} dans ce cristal ne sont pas élargies et sont comparables à celles des autres rubis étudiés (Figure : 42) .

Cet échantillon présente des centres de diffusion observables par transmission avec un microscope optique. Leur origine n'est pas bien connue. Ils peuvent provenir de défauts cristallins dus à la précipitation à l'intérieur du rubis, de cristallites d'alumine non dopée et de cristallites de CrO_3 (77) . Ceci entraînerait l'existence de l'ion Cr^{6+} non paramagnétique.

Des inhomogénéités locales de la répartition des ions Cr^{3+} sont susceptibles de provoquer la présence de groupes d'ions Cr^{3+} , en particulier de "triples".

Il est possible de faire plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer la loi de T_1 avec T : défauts cristallins, présence d'ions Cr^{6+} , cross relaxation avec Cr^{2+} ou avec des triades d'ions Cr^{3+} , ou présence d'une impureté inconnue.

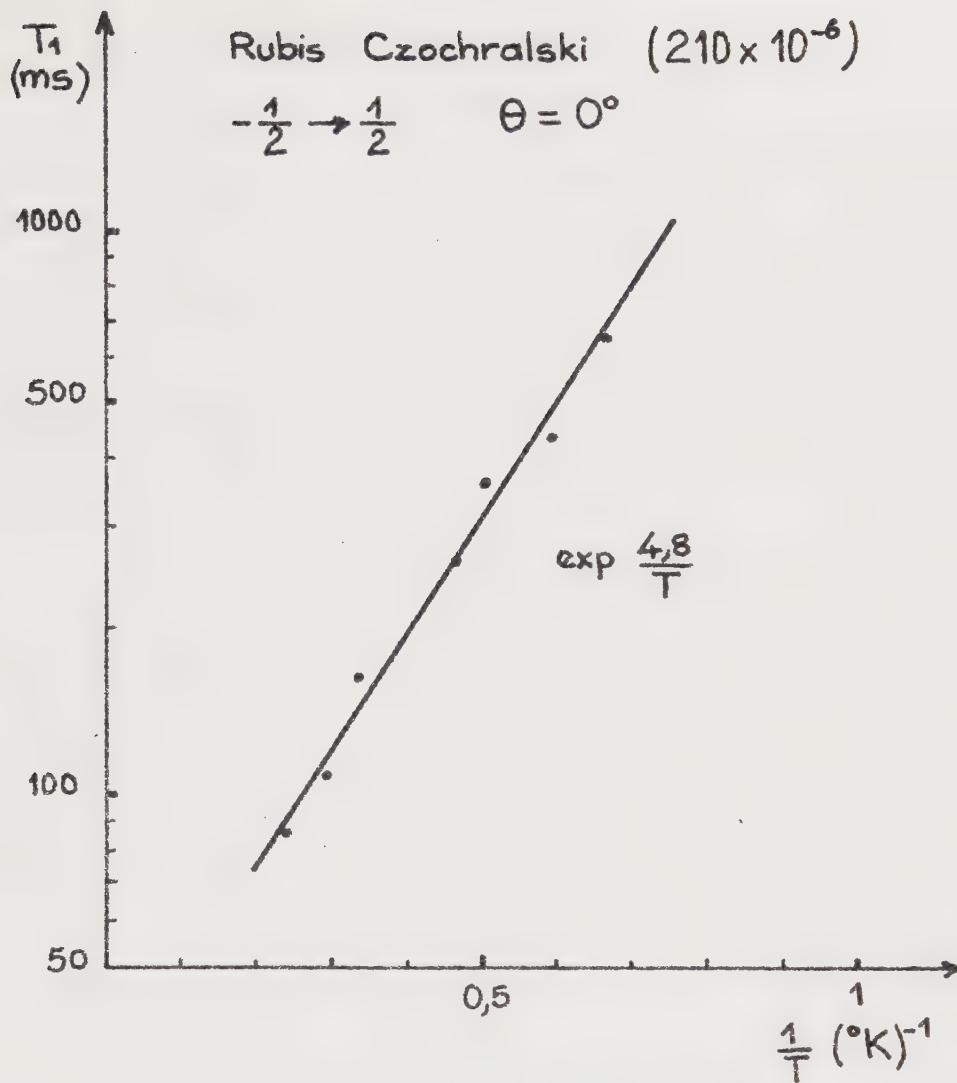


Figure : 50(bis)

e) Conclusion :

Conformément à la théorie, pour tous nos échantillons de concentration inférieure ou égale à 250×10^{-6} , et pour le rubis fabriqué par la méthode de Czochralski tel que $c = 125 \times 10^{-6}$, nous obtenons une valeur de T_1 constante et égale à 300 ms, dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort, si $\theta = 5^\circ$.

Le rubis le moins concentré (70×10^{-6}) présente pour cette transition la variation de T_1 avec l'orientation prévue par Donoho. Mais les valeurs sont toutes divisées par $\frac{5}{3}$.

Pour les teneurs en chrome plus élevées, on note l'influence de la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} . Par exemple, lorsque $\theta = 0$, $T_1 = 230$ ms pour la raie (1 - 3) champ fort de l'échantillon tel que $c = 250 \times 10^{-6}$. Pour ce dernier, la même valeur de T_1 , soit 230 ms, est obtenue quand $\theta = 11^\circ$. Dans ce cas, on voit sur la figure 47 que T_1 décroît pour passer par un minimum dans les conditions de cross relaxation harmonique, lorsque $\theta = 17^\circ$. Donc :

- si $\theta = 5^\circ$, T_1 est proportionnel à T^{-1} et reste constant quand c varie.
- si $\theta = 17^\circ$, T_1 reste constant quand T varie et est proportionnel à c^{-2} (On mesure dans ce cas le temps de cross relaxation).

Pour une orientation intermédiaire, il est possible d'observer des lois en T^{-n} et en c^{-m} avec $0 \leq n \leq 1$ et $0 \leq m \leq 2$.

La cross relaxation harmonique peut expliquer la variation de T_1 en $T^{-0,6}$ dans les cristaux de concentration 500×10^{-6} , ainsi que la dépendance de T_1 avec c pour la raie (1 - 3) champ faible lorsque $\theta = 0$.

Les résultats obtenus avec nos "rubis purs" sont en général identiques à ceux donnés par les autres échantillons fabriqués dans l'industrie par la méthode de Verneuil ou par celle de Czochralski.

Un des cristaux étudiés, réalisé à l'aide de cette dernière, présente cependant des temps plus courts et une dépendance en température plus rapide que celle correspondant au processus direct.

Pour éviter de compliquer les problèmes, nous étudions des "rubis dopés" de concentration en chrome en général inférieure ou égale à 250×10^{-6} . Dans ces conditions, si le pourcentage de l'impureté de deuxième espèce tend vers zéro, le temps de relaxation de la transition (1 - 3) champ fort pour $\theta = 0$ devra se rapprocher de 300 ms.

3ème Partie

ETUDE DES "RUBIS DOPES"

CHAPITRE 1

ETUDE DE LA CROSS RELAXATION SUIVANT LE MODELE DE SCHUMACHER RESULTATS ANTERIEURS SUR LA RELAXATION D'UN ION EN PRESENCE D'UNE IMPURETE PARAMAGNETIQUE

1. - Théorie de Schumacher modifiée pour la R.P.E. :

=====

Slichter (78) a déterminé le temps de relaxation d'un système décrit par une température de spin T_S . Schumacher (12) étudie la cross relaxation en effectuant un calcul analogue. Mais, il l'applique à des résultats obtenus en R.M.N. Aussi, peut-il utiliser l'approximation des hautes températures.

Reprenons sa théorie en tenant compte de tous les termes en $\frac{E}{kT_S}$. Au voisinage de 3000 Gauss, si l'on néglige ceux en $\frac{E^2}{2k^2T_S^2}$ devant 1, on commet une erreur maximale de 2,5 % pour Cr^{3+} à 4,2 °K.

Supposons deux systèmes de spins A et B couplés entre eux et avec le réseau.

L'hamiltonien de chacun d'eux s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D$$

$\mathcal{H}_Z$ est la partie Zeeman et $\mathcal{H}_D$ est le terme dipole-dipole, comprenant les interactions entre deux spins du même système, ou celles entre un spin A et un spin B qui n'entraînent pas de changement d'orientation de spin. Notons $\mathcal{H}^{(A)}$ et $\mathcal{H}^{(B)}$ les hamiltoniens de A et de B.

Supposons que les deux systèmes puissent être décrits par leurs températures de spin : respectivement $T_S^{(A)}$ et $T_S^{(B)}$.

L'énergie d'un système est :

$$E = \text{Tr} \left[\rho(T_S), \mathcal{H} \right]$$

avec l'opérateur densité :

$$\rho(T_S) = \frac{\exp \left(- \frac{\mathcal{H}}{kT_S} \right)}{\text{Tr} \exp \left(- \frac{\mathcal{H}}{kT_S} \right)}$$

On peut écrire :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dT_S} \cdot \frac{dT_S}{dt}$$

donc :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_S} \right) = - \frac{1}{T_S^2} \frac{dT_S}{dt}$$

a) Calcul de $\frac{dE}{dt}$:

On sait que pour le système A :

$$E^{(A)} = \sum_n p_n E_n^{(A)}$$

les $E_n^{(A)}$ sont les valeurs propres de $\mathcal{H}^{(A)}$

$$\mathcal{H}^{(A)} |n\rangle = E_n^{(A)} |n\rangle$$

et les p_n sont les populations des états $|n\rangle$:

$$p_n = N_A \frac{\exp \left(- \frac{E_n^{(A)}}{kT_S} \right)}{\sum_n \exp \left(- \frac{E_n^{(A)}}{kT_S} \right)}$$

$$N_A = \sum_n p_n \text{ est le nombre total de spins } A.$$

$$Z^{(A)} = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}}\right) \text{ est la fonction de partition ou somme}$$

d'états :

$$Z^{(A)} \approx \sum_n \left[1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} + \frac{1}{2} \frac{(E_n^{(A)})^2}{k^2 (T_S^{(A)})^2} + \dots \right]$$

$$\text{En tenant compte du fait que } \sum_n E_n^{(A)} = 0$$

et en négligeant le terme en :

$$\frac{(E_n^{(A)})^2}{k^2 (T_S^{(A)})^2}$$

$Z^{(A)}$ est égal au nombre total d'états de spin du système A : $\mathcal{N}_A$

(c'est-à-dire $Z_\infty^{(A)}$ qui est la valeur de $Z^{(A)}$ pour une température infinie)

$$Z^{(A)} \approx \mathcal{N}_A$$

$$\text{Donc : } p_n \approx \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \left(1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right)$$

Schumacher écrit :

$$p_n \approx \frac{N_A}{\mathcal{N}_A}$$

$$\frac{dE^{(A)}}{dt} = \sum_n \frac{dp_n}{dt} E_n^{(A)}$$

Les interactions entre les deux systèmes de spins et avec le réseau sont supposées assez faibles pour qu'il soit possible d'écrire :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m \left[w_{mn}^{(A)} p_m - w_{nm}^{(A)} p_n \right] + \sum_{mrs} \left[w'_{msnr} p_m q_r - w'_{nrms} p_n q_r \right]$$

Les états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ dont les populations sont respectivement p_m et p_n sont ceux du système A. Les états $|r\rangle$ et $|s\rangle$ et les populations correspondantes q_r et q_s appartiennent au système B. (Figure:51) La première somme $\sum_m$ décrit le mécanisme de relaxation du système A avec le réseau. $w_{mn}^{(A)}$ est la probabilité par unité de temps, de transition de l'état $|m\rangle$ vers l'état $|n\rangle$ par ce processus. La deuxième somme $\sum_{mrs}$ représente la cross relaxation entre A et B. w'_{nrms} est la probabilité par unité de temps, qu'une transition de $|n\rangle$ vers $|m\rangle$ en provoque une de $|r\rangle$ vers $|s\rangle$ par interaction dipôle-dipôle.

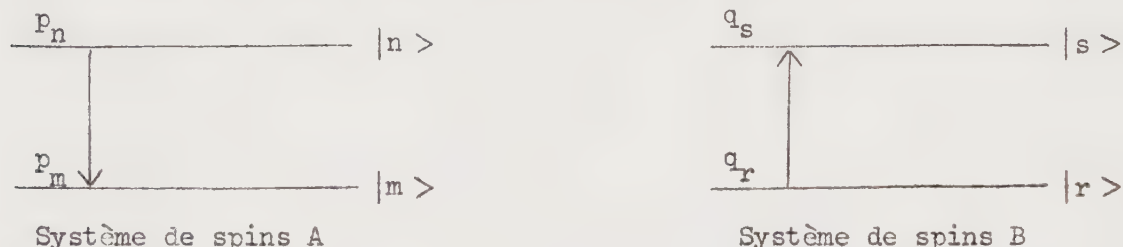


Figure : 51

On a :

$$\frac{p_n}{p_m} = \exp \left[- \frac{(E_n^{(A)} - E_m^{(A)})}{kT_S^{(A)}} \right]$$

$$\frac{q_r}{q_s} = \exp \left[- \frac{(E_r^{(B)} - E_s^{(B)})}{kT_S^{(B)}} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{dE^{(A)}}{dt} = & \sum_{nm} \left[w_{mn}^{(A)} p_m - w_{nm}^{(A)} p_n \right] E_n^{(A)} + \\ & + \sum_{mrs} \left[w'_{msnr} p_m q_s - w'_{nrms} p_n q_r \right] E_n^{(A)} \end{aligned}$$

Appelons le premier terme $(\frac{dE^{(A)}}{dt})_{\text{relax.}}$ et le deuxième $(\frac{dE^{(A)}}{dt})_{\text{cross}}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right)_{\text{relax.}} &= \sum_{mn} \left[w_{nm}^{(A)} p_n - w_{mn}^{(A)} p_m \right] E_m^{(A)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{mn} \left[w_{mn}^{(A)} p_m - w_{nm}^{(A)} p_n \right] \left[E_n^{(A)} - E_m^{(A)} \right] \end{aligned}$$

Quand le système A est en équilibre avec le réseau à la température T_L :

$$T_S^{(A)} = T_L \quad \text{et} \quad p_n = p_{nL}$$

$$\begin{aligned} w_{mn}^{(A)} &= w_{nm}^{(A)} \frac{p_{nL}}{p_{mL}} \\ &= w_{nm}^{(A)} \exp \left[\frac{E_m^{(A)} - E_n^{(A)}}{kT_L} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right)_{\text{relax}} &= \frac{1}{2} \sum_{mn} p_n w_{mn}^{(A)} \left\{ 1 - \exp \left[(E_m^{(A)} - E_n^{(A)}) \left(\frac{1}{kT_S^{(A)}} - \frac{1}{kT_L} \right) \right] \right\} \\ &\quad \times (E_n^{(A)} - E_m^{(A)}) \\ &\approx \frac{1}{2} \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \sum_{mn} w_{mn}^{(A)} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \left(\frac{1}{kT_S^{(A)}} - \frac{1}{kT_L} \right) \end{aligned}$$

Les probabilités w'_{msnr} et w'_{nrms} , dues à l'interaction spin-spin sont égales. Supposons que :

$$E_n^{(A)} - E_m^{(A)} = E_s^{(B)} - E_r^{(B)}$$

Dans ces conditions, w'_{nrms} n'est pas nul :

$$\left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right)_{\text{cross}} = \frac{1}{2} \sum_{mnrs} w'_{nrms} (p_m q_s - p_n q_r) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{mnrs} w'_{nrms} p_m q_r \left[\exp\left(-\frac{E_r^{(B)} - E_s^{(B)}}{kT_S^{(B)}}\right) - \exp\left(-\frac{E_n^{(A)} - E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}}\right) \right] (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{mnrs} w'_{nrms} p_m q_r \left[-\frac{E_n^{(A)} - E_m^{(A)}}{kT_S^{(B)}} + \frac{E_n^{(A)} - E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right] (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{N_A}{n_A} \frac{N_B}{n_B} \sum_{mnrs} w'_{nrms} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}}\right) \left(1 - \frac{E_r^{(B)}}{kT_S^{(B)}}\right)$$

$$(E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \left(\frac{1}{kT_S^{(A)}} - \frac{1}{kT_S^{(B)}}\right)$$

$$\left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right) = \left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right)_{\text{relax.}} + \left(\frac{dE^{(A)}}{dt}\right)_{\text{cross}}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE^{(A)}}{dt} &= \frac{N_A}{2k n_A} \sum_{mn} w_{mn}^{(A)} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}}\right) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_L}\right) \\ &+ \frac{N_A N_B}{2k n_A n_B} \sum w'_{nrms} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}}\right) \left(1 - \frac{E_r^{(B)}}{kT_S^{(B)}}\right) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \\ &\times \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_S^{(B)}}\right) \end{aligned}$$

b) Calcul de $\frac{dE}{dT_S}$:

Posons :

$$\beta^{(A)} = \frac{1}{kT_S^{(A)}}$$

$$\frac{dE^{(A)}}{dT_S^{(A)}} = \frac{dE^{(A)}}{d\beta^{(A)}} \frac{d\beta^{(A)}}{dT_S^{(A)}}$$

$$= - \frac{1}{k(T_S^{(A)})^2} \frac{dE^{(A)}}{d\beta^{(A)}}$$

$$E^{(A)} = \sum_n p_n E_n^{(A)}$$

$$p_n = \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \exp (- \beta^{(A)} E_n^{(A)})$$

$$\frac{dE^{(A)}}{d\beta^{(A)}} = - \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \sum_n (E_n^{(A)})^2 \exp (- \beta^{(A)} E_n^{(A)})$$

$$\approx - \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \sum_n (E_n^{(A)})^2 \left(1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right)$$

$$\frac{dE^{(A)}}{dT_S^{(A)}} = \frac{1}{k(T_S^{(A)})^2} \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \sum_n (E_n^{(A)})^2 \left(1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right)$$

c) Calcul de $\frac{d}{dt} \left(-\frac{1}{T_S} \right)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(-\frac{1}{T_S^{(A)}} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\sum_{mn} w_{mn}^{(A)} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2}{\sum_n (E_n^{(A)})^2 \left(1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right)} \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_L} \right) \\ &- \frac{1}{2} \frac{N_B}{N_B} \frac{\sum_{mnrs} w'_{nrms} \left(1 - \frac{E_m^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right) \left(1 - \frac{E_r^{(B)}}{kT_S^{(B)}} \right) (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2}{\sum_n (E_n^{(A)})^2 \left(1 - \frac{E_n^{(A)}}{kT_S^{(A)}} \right)} \\ &\times \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_S^{(B)}} \right) \end{aligned}$$

On pose :

$$x = -\frac{1}{T_S^{(A)}} \quad , \quad y = -\frac{1}{T_S^{(B)}} \quad , \quad x_0 = y_0 = -\frac{1}{T_L}$$

$$P_A = \sum_n (E_n^{(A)})^2 \quad , \quad P'_A = \frac{1}{k} \sum_n (E_n^{(A)})^3$$

En négligeant $\frac{E_m^{(A)} E_r^{(B)}}{k^2 T_S^{(A)} T_S^{(B)}}$ devant 1, l'équation précédente

peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned}
 2(P_A - P'_A x) \frac{dx}{dt} \approx & - \sum_{mn} w_{mn}^{(A)} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 (x - x_0) \\
 & + \sum_{mn} w_{mn}^{(A)} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \frac{E_m^{(A)}}{k} x (x - x_0) \\
 & - \frac{N_B}{\eta_B} \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 (x - y) \\
 & + \frac{N_B}{\eta_B} \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \frac{E_m^{(A)}}{k} x (x - y) \\
 & + \frac{N_B}{\eta_B} \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \frac{E_r^{(B)}}{k} y (x - y)
 \end{aligned}$$

Soient :

$$\begin{aligned}
 R_A &= \frac{\sum_{mn} w_{mn}^{(A)} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2}{2 \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]} \\
 S_A &= \frac{\sum_{mn} w_{mn}^{(A)} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 E_m^{(A)}}{2k \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]} \\
 R_{AB} &= \frac{N_B \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2}{2 \eta_B \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]} \\
 S_{AB} &= \frac{N_B \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 E_m^{(A)}}{2k \eta_B \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]} \\
 S'_{AB} &= \frac{N_B \sum_{mnrs} w'_{nrms} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 E_r^{(B)}}{2k \eta_B \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]}
 \end{aligned}$$

Avec ces notations :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{P_A}{P_A - P'_A x} \left[-R_A (x - x_0) + S_A x(x - x_0) - R_{AB} (x - y) \right. \\ \left. + S_{AB} x(x - y) + S'_{AB} y(x - y) \right]$$

On a de même :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{P_B}{P_B - P'_B y} \left[-R_B (y - y_0) + S_B y(y - y_0) - R_{BA} (y - x) \right. \\ \left. + S_{BA} y(y - x) + S'_{BA} x(y - x) \right]$$

avec $P_B = \sum_r (E_r^{(B)})^2$

$$R_B = \frac{\sum_{rs} w_{rs}^{(B)} (E_r^{(B)} - E_s^{(B)})^2}{2 \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(B)})^2]}$$

$$R_{BA} = \frac{N_A \sum_{mnrs} w_{nrms} (E_r^{(B)} - E_s^{(B)})^2}{2 N_A \text{Tr} [(\mathcal{H}^{(B)})^2]}, \quad \text{etc ...}$$

2. Résultats de Schumacher :

=====

En négligeant les termes en $\frac{E}{kT_S}$ devant 1, Schumacher obtient le système suivant, facile à résoudre :

$$\frac{dx}{dt} = -R_A (x - x_0) - R_{AB} (x - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = -R_B (y - y_0) - R_{BA} (y - x)$$

où R_A , R_B , R_{AB} et R_{BA} ont les expressions données précédemment .

$\frac{1}{R_A} = T_{1A}$ et $\frac{1}{R_B} = T_{1B}$ sont respectivement les valeurs

des temps de relaxation des systèmes A et B d'après Slichter

$\frac{1}{R_{AB}} = T_{AB}$ et $\frac{1}{R_{BA}} = T_{BA}$ donnent les constantes de temps de cross relaxation.

Les échanges d'énergie sont schématisés sur la figure 52 (d'après Schumacher).

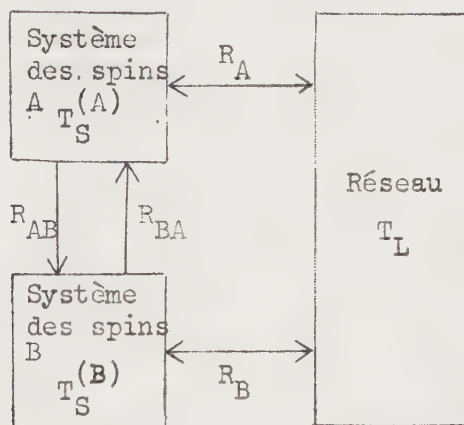


Figure : 52

Les solutions des équations de Schumacher peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{T_S^{(A)}} = A e^{\alpha_+ t} + B e^{\alpha_- t} + C$$

$$\frac{1}{T_S^{(B)}} = A' e^{\alpha_+ t} + B' e^{\alpha_- t} + C'$$

$$\text{avec : } \alpha_{\pm} = -\frac{1}{2} R_A \left[1 + \frac{R_B}{R_A} + (\mu + 1)^2 \frac{R_{AB}}{R_A} \pm S' \right]$$

$$\mu = \frac{R_{BA}}{R_{AB}}, \mu \text{ est proportionnel à } \frac{N_A}{N_B}$$

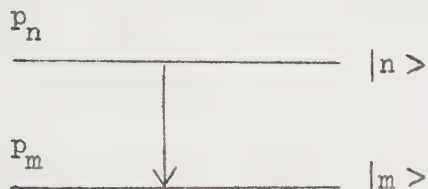
$$S' = \left[\left(\frac{R_B}{R_A} - 1 \right)^2 + (\mu + 1)^2 \frac{R_{AB}^2}{R_A^2} + 2 \frac{R_{AB}}{R_A} (\mu - 1) \left(\frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

3. - Cross relaxation à trois spins entre les systèmes A et B : =====

Pour simplifier, utilisons l'approximation de Schumacher .

Supposons que les distances entre les deux paires de niveaux $|n\rangle$ $|m\rangle$ et $|r\rangle$ $|s\rangle$ ne soient plus égales, mais soient telles que :

$$E_n^{(A)} - E_m^{(A)} = 2 (E_s^{(B)} - E_r^{(B)}) \quad (\text{Figure : 53})$$



Système de spins A



Système de spins B

Figure : 53

Soit w_{nrms}^* la probabilité par unité de temps qu'une transition d'un spin A de $|n\rangle$ vers $|m\rangle$ entraîne les transitions de deux spins B de $|r\rangle$ vers $|s\rangle$.

Dans ces conditions :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m (w_{mn}^{(A)} p_m - w_{nm}^{(A)} p_n) + \sum_{mrs} w_{nrms}^* (p_m q_s^2 - p_n q_r^2)$$

Posons :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dp_n}{dt} \right)_{\text{cross}} &= \sum_{mrs} w_{nrms}^* (p_m q_s^2 - p_n q_r^2) \\
 &= \sum_{mrs} w_{nrms}^* p_m q_r^2 \left\{ \exp \left[\frac{2(E_r^{(B)} - E_s^{(B)})}{kT_S^{(B)}} \right] - \exp \left[- \frac{(E_n^{(A)} - E_m^{(A)})}{kT_S^{(A)}} \right] \right\} \\
 &\approx \sum_{mrs} w_{nrms}^* p_m q_r^2 (E_n^{(A)} - E_m^{(A)}) \left(\frac{1}{kT_S^{(A)}} - \frac{1}{kT_S^{(B)}} \right) \\
 &\approx \sum_{mrs} w_{nrms}^* \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \frac{N_B^2}{\mathcal{N}_B^2} (E_n^{(A)} - E_m^{(A)}) \left(\frac{1}{kT_S^{(A)}} - \frac{1}{kT_S^{(B)}} \right) \\
 \left(\frac{dE^{(A)}}{dt} \right)_{\text{cross}} &= \sum_n \left(\frac{dp_n}{dt} \right)_{\text{cross}} E_n^{(A)} \\
 &\approx \frac{1}{2k} \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \frac{N_B^2}{\mathcal{N}_B^2} \sum_{mnrs} w_{nrms}^* (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2 \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_S^{(B)}} \right)
 \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dq_r}{dt} \right)_{\text{cross}} &= 2 \sum_{mnrs} w_{nrms}^* (p_m q_s^2 - p_n q_r^2) \\
 \left(\frac{dE^{(B)}}{dt} \right)_{\text{cross}} &= \frac{2}{k} \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \frac{N_B^2}{\mathcal{N}_B^2} \sum_{mnrs} w_{nrms}^* (E_r^{(B)} - E_s^{(B)})^2 \left(\frac{1}{T_S^{(B)}} - \frac{1}{T_S^{(A)}} \right)
 \end{aligned}$$

On a :

$$\begin{aligned}
 \frac{dE^{(A)}}{dT_S^{(A)}} &\approx \frac{1}{k(T_S^{(A)})^2} \frac{N_A}{\mathcal{N}_A} \text{Tr} \left[(\mathcal{H}^{(A)})^2 \right] \\
 \frac{dE^{(B)}}{dT_S^{(B)}} &\approx \frac{1}{k(T_S^{(B)})^2} \frac{N_B}{\mathcal{N}_B} \text{Tr} \left[(\mathcal{H}^{(B)})^2 \right]
 \end{aligned}$$

On trouve :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} \right) = -R_A \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_L} \right) - R_{AB}^* \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_S^{(B)}} \right)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_S^{(B)}} \right) = -R_B \left(\frac{1}{T_S^{(B)}} - \frac{1}{T_L} \right) - R_{BA}^* \left(\frac{1}{T_S^{(A)}} - \frac{1}{T_S^{(B)}} \right)$$

avec :

$$R_{AB}^* = \frac{1}{2} \frac{N_B^2}{N_B} \frac{\sum_{mnrs} w_{nrms}^* (E_n^{(A)} - E_m^{(A)})^2}{\text{Tr} [(\mathcal{H}^{(A)})^2]}$$

$$R_{BA}^* = \frac{1}{2} \frac{N_A N_B}{N_A N_B} \frac{\sum_{mnrs} w_{nrms}^* (E_r^{(B)} - E_s^{(B)})^2}{\text{Tr} [(\mathcal{H}^{(B)})^2]}$$

Les équations sont analogues à celles trouvées par Schumacher.

Dans le cas de cross relaxation à deux spins $\frac{1}{T_{AB}^*} = R_{AB}$ est

proportionnel au nombre total de spins B : N_B .

Ici, $\frac{1}{T_{AB}^*} = R_{AB}^*$ varie comme N_B^2 .

$$\mu^* = \frac{R_{BA}^*}{R_{AB}^*} \text{ dépend de } \frac{N_A}{N_B}$$

4. Relaxation d'union paramagnétique en présence d'une

=====
impureté. Résultats expérimentaux antérieurs :
=====

a) Résultats de Feher et Scovil (8) (79) : gadolinium

en présence de cérium :

Ces auteurs ont étudié la relaxation du gadolinium dans des cristaux d'éthylsulfate de lanthane contenant du cérium, de concentration (en ions) 5000×10^{-6} pour Gd^{3+} et 2000×10^{-6} pour Ce^{3+} .

Au point de croisement de la raie $-\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ de Gd^{3+} avec celle de Ce^{3+} à 9000 MHz et 1,2 °K, ils observent une diminution du temps de relaxation du gadolinium. Il est divisé par un facteur 7. Le temps de relaxation de Ce^{3+} étant très inférieur à celui de Gd^{3+} , ils envisagent le processus suivant : échange de l'énergie du gadolinium avec le cérium, puis relaxation de Ce^{3+} avec le réseau.

b) Résultats de Zverev Prokhorov et Shevchenko (80) :

chrome en présence de vanadium :

Zverev et ses collaborateurs ont voulu réduire artificiellement le temps de relaxation de Cr^{3+} dans le corindon en introduisant avec le chrome des ions se relaxant très vite, tels V^{3+} ou Ti^{3+} . Ils ont essayé V^{3+} . Les cristaux sur lesquels ils ont effectué leurs mesures avaient des concentrations de 100×10^{-6} pour le chrome et 1000×10^{-6} pour le vanadium.

L'ion V^{3+} entraîne une réduction importante du temps de relaxation de Cr^{3+} à 4,2 °K. A cette température, ils trouvent 100 ms dans le cas du rubis pur et 2 ms dans le cas du cristal dopé, au vanadium, à 9400 MHz.

Pour ce dernier, les valeurs obtenues ne dépendent pas de l'orientation et il n'y a pas de minimum de T_1 aux points de croisement des raies de V^{3+} et de Cr^{3+} .

La loi de variation de T_1 en fonction de la température, en-dessous de 10 °K, est représentée sur la figure 54. La partie linéaire peut s'exprimer de la façon suivante :

$$T_1(\text{seconde}) = 8 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)$$

avec $\Delta = 6,4 \text{ cm}^{-1}$. (Les niveaux de l'ion V^{3+} entre lesquels peut avoir lieu une transition à 9400 MHz sont à 7 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental).

Pour des températures supérieures à 4,2 °K, la loi $T_1(T)$ est la même que celle obtenue pour le rubis pur, seules diffèrent les valeurs de T_1 .

Elles sont toujours plus faibles dans le cas du cristal contenant du vanadium. Par exemple, à 77 °K, ils trouvent 20 μs pour le rubis dopé avec V^{3+} et 50 μs pour le rubis pur.

Les auteurs supposent que la variation en $\exp \frac{\Delta}{kT}$ est due à un processus de transitions de relaxation simultanée des ions Cr^{3+} et V^{3+} , couplés par l'interaction dipôle-dipôle. A la fin du chapitre 3 nous étudierons cette possibilité.

Ils écartent l'éventualité du mécanisme suggéré par Feher Scovil, puisqu'ils ne trouvent pas de diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} lorsque les fréquences des transitions de Cr^{3+} et V^{3+} sont égales.

c) Résultats de Nisida (9) : Chrome en présence de titane :

Nisida a étudié les variations du temps de relaxation de Cr^{3+} en présence de Ti^{3+} dans l'alumine, en fonction de la température et des concentrations. Il a essayé d'expliquer ses résultats à partir du modèle de Schumacher.

- Calculs de Nisida :

Pour simplifier, il suppose que les ions A (Cr^{3+}) et B (Ti^{3+}) ne possèdent que deux niveaux (ce qui est vrai pour Ti^{3+}) .

Soient $n_1^{(A)}$ et $n_2^{(A)}$ les populations des niveaux des spins A et $n_1^{(B)}$ et $n_2^{(B)}$ celles des niveaux des spins B. (Figure : 55)

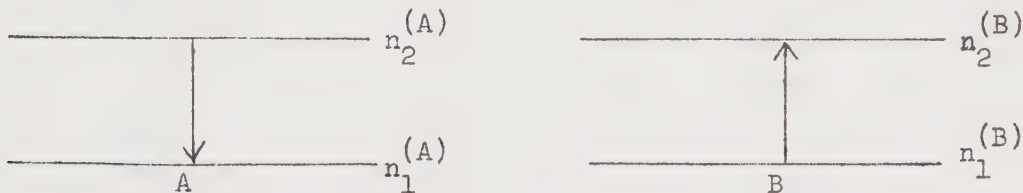


Figure : 55

$$\frac{dn_1^{(A)}}{dt} = (w_{21}^{(A)} n_2^{(A)} - w_{12}^{(A)} n_1^{(A)}) + w' (n_2^{(A)} n_1^{(B)} - n_1^{(A)} n_2^{(B)})$$

$$\frac{dn_2^{(B)}}{dt} = (-w_{21}^{(B)} n_2^{(B)} + w_{12}^{(B)} n_1^{(B)}) + w' (-n_1^{(A)} n_2^{(B)} + n_2^{(A)} n_1^{(B)})$$

Les notations sont les mêmes que celles utilisées précédemment :

$w_{ij}^{(A)}$: probabilité par unité de temps des transitions dues au mécanisme de relaxation spin-réseau.

w' : probabilité par unité de temps de flip-flopssimultanés entre les spins A et B, par les termes semi-diagonaux de l'interaction dipolaire.

Nisida appelle X et Y les quantités :

$$X = \frac{n_1^{(A)} - n_2^{(A)}}{N_A} \quad \text{et} \quad Y = \frac{n_1^{(B)} - n_2^{(B)}}{N_B}$$

$$\text{avec } N_A = n_1^{(A)} + n_2^{(A)} \quad \text{et} \quad N_B = n_1^{(B)} + n_2^{(B)}$$

En remplaçant les populations par leurs expressions en X et Y dans les équations précédentes, il trouve :

$$\frac{dX}{dt} = -R_A (X - X_0) - R_{AB} (X - Y)$$

$$\frac{dY}{dt} = -R_B (Y - Y_0) - R_{BA} (Y - X)$$

où X_0 et Y_0 sont les valeurs de X et Y à l'équilibre.

avec :

$$R_A = T_{1A}^{-1} = w_{12}^{(A)} + w_{21}^{(A)}$$

$$R_B = T_{1B}^{-1} = w_{12}^{(B)} + w_{21}^{(B)}$$

$$R_{AB} = T_{AB}^{-1} = w' N_B$$

$$R_{BA} = T_{BA}^{-1} = w' N_A$$

Les solutions de ces équations, qui ont la même forme que celles de Schumacher, sont :

$$X = A \exp(-\alpha_+ t) + B \exp(-\alpha_- t) + X_0$$

$$Y = A' \exp(-\alpha_+ t) + B' \exp(-\alpha_- t) + Y_0$$

Si on éloigne les populations de leurs valeurs d'équilibre au moyen d'une impulsion de saturation, les constantes de temps du retour à l'état initial sont α_+^{-1} et α_-^{-1} telles que :

$$\alpha_{\pm} = \frac{1}{2} \left[R_A + R_B + R_{AB} (1 + \mu) \pm S \right]$$

$$\text{avec } \mu = \frac{R_{BA}}{R_{AB}} = \frac{N_A}{N_B}$$

$$\text{et } S = \left\{ \left[(1 + \mu) R_{AB} + (R_B - R_A) \right]^2 - 4 R_{AB} (R_B - R_A) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Le rapport des concentrations donne μ .

Si μ est assez grand, et si T_{1B} est très inférieur à T_{1A} on a :

$$\alpha_- = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{(1 + \mu) T_{1B} + T_{AB}}$$

- Résultats expérimentaux de Nisida :

L'ion Ti^{3+} a un spin égal à $\frac{1}{2}$. Son temps de relaxation T_{1Ti} est de l'ordre de 10^{-4} seconde à 4,2 °K. Il se relaxe par le processus Orbach (81) (82). Nisida n'a pu détecter la raie de R.P.E. de Ti^{3+} .

Il a mesuré le temps de relaxation de la raie (1 - 2) de Cr^{3+} à 9300 MHz, avec la méthode de saturation par impulsions (de durée comprise entre 0,1 et 1 ms).

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon n°	Concentration		$\mu = \frac{N_{Cr}}{2N_{Ti}}$	$(1 + \mu) T_{lTi}$ (ms)	T_1 observé (ms)	T_{CrTi} (ms)
	Cr	Ti				
I - 1	230×10^{-6}				120	
I - 2	180 "	90×10^{-6}	1,0	0,1	30	
I - 3	180 "	110 "	0,82	0,09	6,1	
I - 4	260 "	320 "	0,41	0,07	3,6	$\approx T_1$
II - 1	1400 "				4	
II - 2	1400 "	70 "	10	0,55	2,5	6
II - 3	860 "	220 "	2,0	0,15	0,72	0,6
II - 4	1700 "	250 "	3,4	0,23	0,23	< 0,1
III - 1	4200 "				7,7	
III - 2	4800 "	240 "	10	0,55	5,5	

Au croisement des raies de Cr^{3+} et Ti^{3+} ($\theta = 15^\circ$) Nisida observe un minimum de T_1 très prononcé. La constante de temps est déterminée à partir de la fin de la courbe de réapparition du signal R.P.E. Elle correspond à $(\alpha_-)^{-1}$.

Pour le groupe I (concentration en $Cr^{3+} \approx 200 \times 10^{-6}$) :

$$T_1 \approx (1 + \mu) T_{lB} + T_{AB}$$

$$\approx (1 + \mu) T_{lTi} + T_{CrTi}$$

Il semblerait que la valeur de T_1 observée soit due en grande partie à la cross relaxation (T_{CrTi}). Mais l'allure de la variation du temps de relaxation avec la température (Figure : 56) ne peut expliquer cette interprétation.

Pour le groupe II (concentration en $\text{Cr}^{3+} \approx 1000 \times 10^{-6}$) la dépendance rapide de T_1 avec la température suggère l'influence du temps de relaxation de Ti^{3+} (Figure : 56) . Les résultats obtenus peuvent être expliqués par les équations précédentes.

Pour l'échantillon très concentré en chrome III - 2, il n'y a pas de diminution de T_1 au point de croisement. L'augmentation de la concentration du chrome accélère la relaxation de Cr^{3+} par suite de la formation de paires, et rend le couplage plus intense entre les différentes transitions du chrome par flip-flops multiples mettant en jeu beaucoup d'ions Cr^{3+} . Dans ce cas, on ne peut plus supposer que Cr^{3+} a deux niveaux isolés.

Lorsque $\theta = 0$, c'est-à-dire pour des conditions où il n'y a pas égalité entre les fréquences des transitions de Cr^{3+} et Ti^{3+} , le temps de relaxation des rubis dopés est plus court que celui des rubis purs. Pour le groupe II, T_1 varie comme l'inverse de la concentration de titane, pour le groupe I, la dépendance est plus faible. Nisida suppose un mécanisme de flip-flops multiples auquel participent de nombreux ions Cr^{3+} et Ti^{3+} . L'échantillon II - 4 présente une dépendance en température plus rapide que T^{-1} . Mais on ne peut rendre compte de ces résultats avec les calculs précédents.

- Conclusion :

- - - - -

Le comportement des cristaux ayant une concentration d'environ 1000×10^{-6} peut être décrit par les équations précédentes au point de croisement des raies de Cr^{3+} et Ti^{3+} . Les deux systèmes de spins se mettent rapidement en équilibre et la relaxation est contrôlée en grande partie par celle de Ti^{3+} .

Il n'en est pas de même pour les rubis dont la concentration en chrome est de l'ordre de 200×10^{-6} . Dans ce cas, les flip-flops simultanés entre les spins Cr^{3+} et Ti^{3+} donnent un "bottleneck" pour la relaxation de Cr^{3+} .

d) Résultats de Mason et Thorp ⁽⁸³⁾ : rubis irradiés

par rayons X :

L'irradiation des rubis par rayons X provoque un raccourcissement du temps de relaxation de Cr^{3+} . Zverev avait déjà trouvé un résultat analogue.

Mason et Thorp détectent la présence de l'ion Cr^{4+} .

La figure 57 représente la variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la température dans les cas suivants :

- 1) rubis avant irradiation aux rayons X,
- 2) rubis après irradiation aux rayons X,
- 3) rubis après irradiation aux rayons X, suivie d'une irradiation aux rayons ultra-violet.
- 4) rubis orange naturel (contenant Cr^{4+}).

Les échantillons 1, 3, et 4 donnent les mêmes résultats (loi en T^{-1} et valeurs sensiblement identiques). Dans le cas numéro 2 la loi est en T^{-3} et les temps sont beaucoup plus courts. Ce phénomène n'est donc pas dû à Cr^{4+} . Mason et Thorp l'attribuent à la présence d'un centre relaxant vite dont la population varierait rapidement avec la température en dessous de 4 °K. Ils supposent qu'il s'agit de l'ion Cr^{2+} .

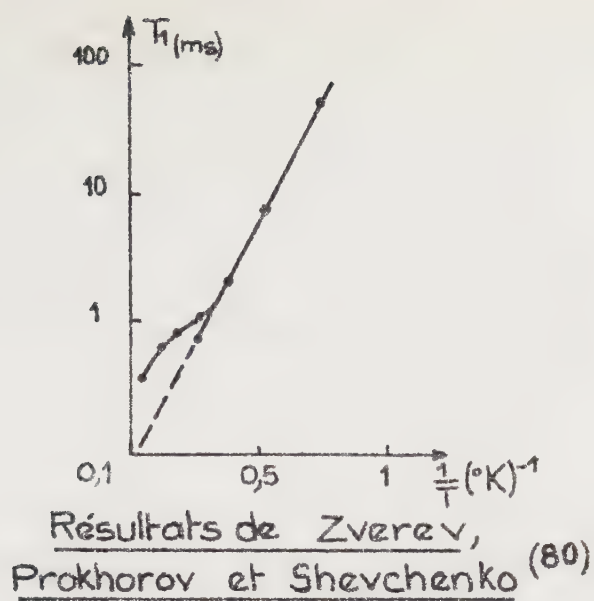


Figure: 54

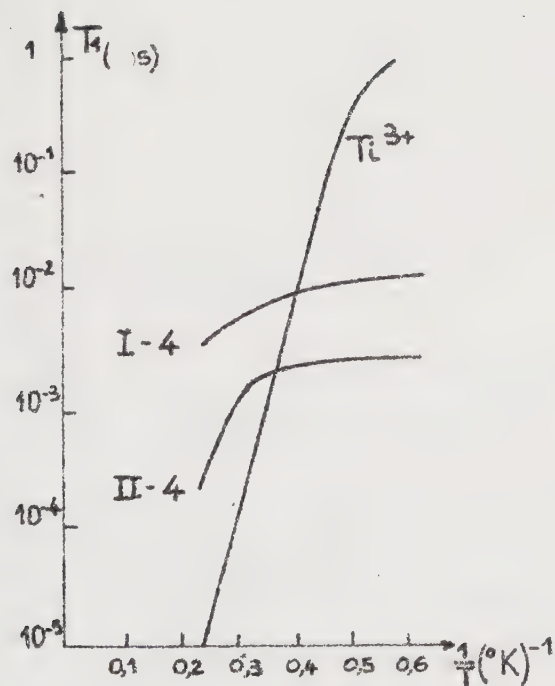


Figure: 56

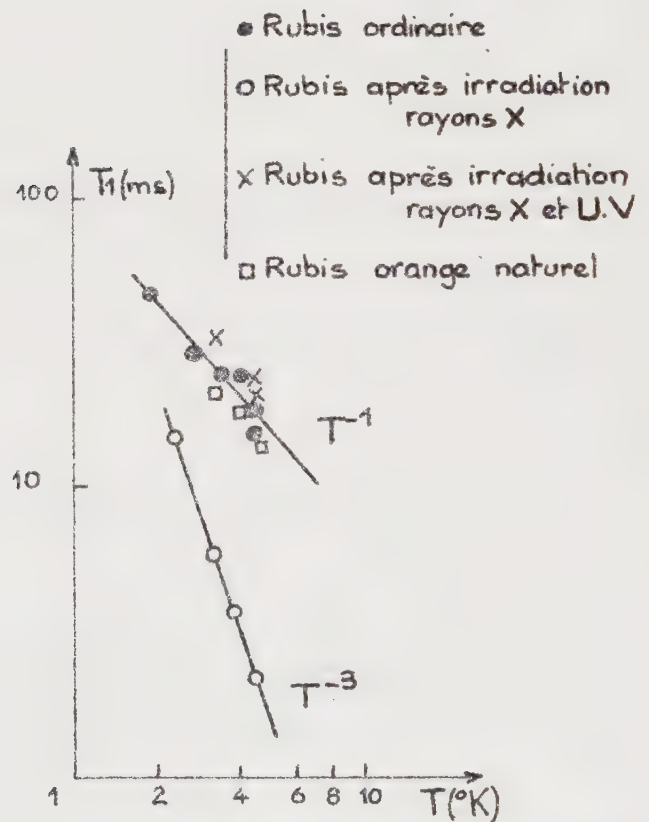


Figure: 57

CHAPITRE 2

RUBIS DOPES AU FER

Il a paru intéressant d'introduire en quantité plus importante une impureté toujours présente dans les rubis : le fer . Nous avons donc étudié la relaxation des deux ions Cr^{3+} et Fe^{3+} en présence dans le corindon.

Avant d'examiner les résultats expérimentaux, il faut revoir l'hamiltonien et les niveaux d'énergie de Fe^{3+} dans l'alumine, tracer le diagramme des raies à 9300 MHz (pour connaître les conditions de leurs croisements avec celles du chrome) et étudier le temps de relaxation de Fe^{3+} seul.

1. R.P.E. et relaxation de l'ion Fe^{3+} seul :

=====

a) Hamiltonien de spin et niveaux d'énergie de Fe^{3+} dans l'alumine (84 - 86) :

L'état fondamental de l'ion Fe^{3+} , de configuration $3d^5$, est un état ${}^6S$ avec un spin $\frac{5}{2}$.

Dans ce cas, les deux sites pouvant être occupés par les ions Fe^{3+} remplaçant les Al^{3+} , et différant l'un de l'autre par les directions des axes cubiques, ne sont pas équivalents. La symétrie du cristal n'est plus cylindrique.

Kornienko et Prokhorov (84) (85) ont donné pour l'hamiltonien de spin l'expression suivante :

$$\mathcal{H} = g \beta (H_z S_z + H_x S_x + H_y S_y) + \frac{1}{6} a \left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\ + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{180} F \left[35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^2 + 25 S_z^2 \right. \\ \left. - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right]$$

ξ' , η' et ζ' sont les projections des axes cubiques d'un des systèmes d'octaèdres, dans un plan perpendiculaire à l'axe du cristal Oz. De même ξ'' , η'' et ζ'' sont les projections pour le deuxième groupe de sites (Figure : 58).

Les constantes de l'hamiltonien de spin varient avec la concentration et avec la température.

D est positif.

(	Constantes	!	290 °K	!	77 °K	!	4,2 °K	)
(		!		!		!		)
(	g	!	$2,0030 \pm 0,0006$	!	$2,0032 \pm 0,0007$	!	$2,0029 \pm 0,0007$	)
(	D^* (Gauss)	!	$+ 1796,4 \pm 0,4$	!	$+ 1836,2 \pm 0,6$	!	$+ 1838,5 \pm 0,6$	)
(	$(a-F)^*$ (Gauss)	!	$+ 353,2 \pm 0,4$	!	$+ 362,6 \pm 0,5$	!	$362,7 \pm 0,5$	)
(	$ a ^*$ (Gauss)	!	$248,7 \pm 1,0$	!	$254,1 \pm 1,3$	!	$253,5 \pm 1,3$	)

$$D^* = \frac{D}{g\beta}, \quad (a-F)^* = \frac{a-F}{g\beta}, \quad a^* = \frac{a}{g\beta}$$

Figure : 58

Les niveaux d'énergie ont été déterminés lorsque le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire à l'axe du cristal.

- Cas où $\theta = 0$:
- - - - -

Les niveaux sont représentés sur la figure 59 . Ils sont numérotés à partir du plus bas, pour que les raies analogues de Cr^{3+} et Fe^{3+} aient la même notation, $(1 - 3)_2$ par exemple. Le chiffre mis en indice permet de distinguer les transitions se produisant, pour des champs magnétiques différents, entre deux niveaux ayant la même désignation (l'indice 1 correspondant au champ le plus faible etc...).

Pour un champ de fréquence comprise entre 9000 et 10000 MHz on peut observer 5 raies.

La première, la quatrième et la cinquième correspondent aux transitions $(1 - 3)_1$, $(2 - 3)_2$, et $(1 - 2)$. Si la fréquence ν est inférieure à ν' , la deuxième et la troisième raies sont dues à des transitions $(1 - 3)$. Si ν' est supérieur à ν'' , elles proviennent des transitions $(2 - 4)$. ν' et ν'' ($\nu' < \nu''$) sont des fréquences critiques qui dépendent de la température. Elles peuvent être calculées en écrivant :

$$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial H} = 0$$

où ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux considérés :

$$h\nu' = 2D + \frac{1}{9} (a - F) - \frac{4}{9} \sqrt{10} |a| + \frac{5}{27} - \frac{|a|^2}{D}$$

$$h\nu'' = 2D - \frac{13}{9} (a - F) + \frac{4}{9} \sqrt{10} |a|$$

- Cas où $\theta = 90^\circ$:
- - - - -

Dans ces conditions (Figure : 60) on observe trois raies : $(1 - 2)$, $(3 - 4)$ et $(5 - 6)$.

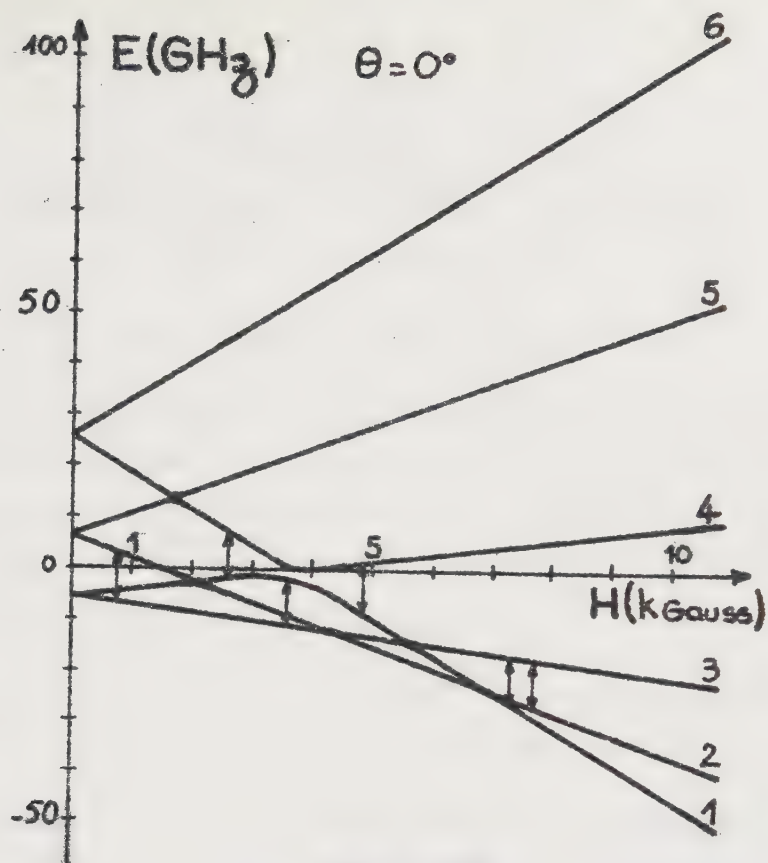


Figure : 59

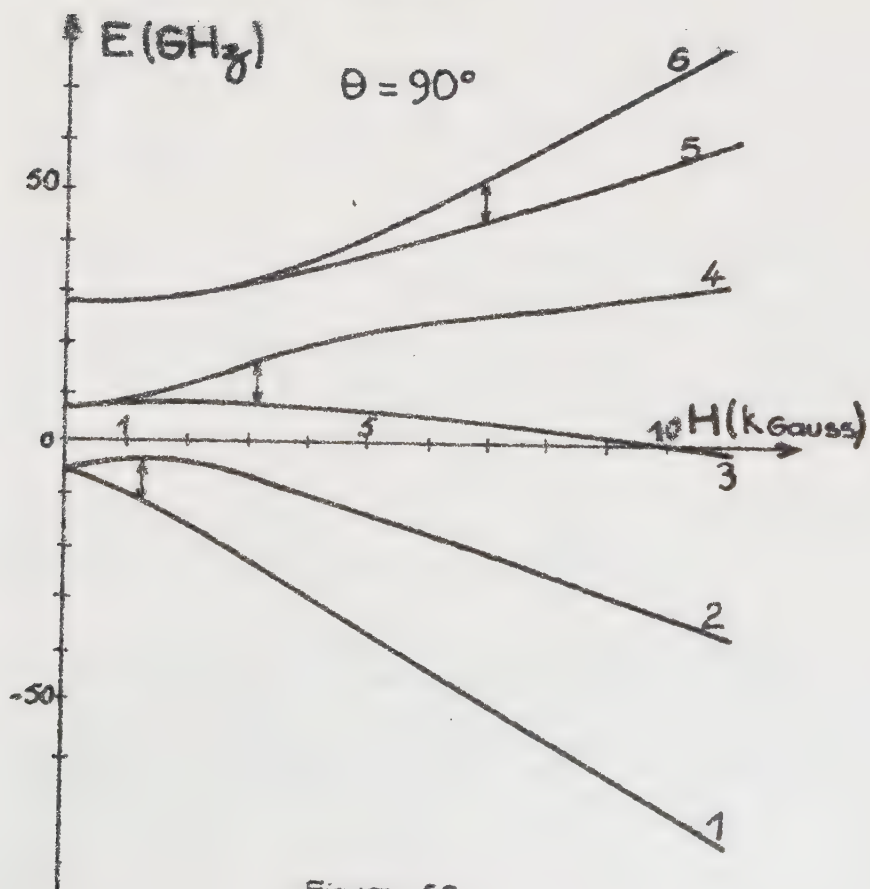


Figure : 60

b) Diagrammes des raies :

Une étude des spectres de R.P.E., à la température ordinaire et à 4,2 °K a été effectuée au Laboratoire (87) .

La fréquence utilisée (9300 MHz) est voisine de ν' .

Les diagrammes de raies sont tracés en faisant tourner le champ magnétique dans un plan contenant l'axe cristallin. Dans le cas de Cr^{3+} , ce plan pouvait être quelconque en raison de la symétrie cylindrique. Mais pour Fe^{3+} , on observe en général deux systèmes de raies correspondant aux deux sites inéquivalents.

Si l'on effectue la rotation du champ continu dans un plan $[10\bar{1}0]$ l'écartement entre les raies des deux spectres est maximal.

Si la direction du champ varie dans un plan $[11\bar{2}0]$, les deux systèmes de raies sont superposés, puisque ce plan fait des angles égaux avec les axes cubiques des deux groupes d'octaèdres.

Les diagrammes des raies sont tracés à la température ambiante et à 4,2 °K pour une rotation du champ magnétique dans les plans $[11\bar{2}0]$ et $[10\bar{1}0]$ (Figure : 61 à 64).

On remarque la différence entre les spectres lorsque la température varie. En particulier, à 290 °K quand $\theta = 0^\circ$ les champs magnétiques de résonance des deux transitions $(1 - 3)_2$ et $(1 - 3)_3$ sont sensiblement égaux. Mais, à 4,2 °K les raies sont bien séparées. De même, le comportement des raies $(2 - 3)$ n'est plus semblable.

Il existe une analogie entre les raies de Cr^{3+} dans l'alumine et celles de Fe^{3+} dont la numérotation est identique.

c) Temps de relaxation de Fe^{3+} dans l'alumine :

Le temps de relaxation de l'ion Fe^{3+} dans l'alumine a été beaucoup moins étudié que celui de Cr^{3+} .

Δ Champ Magnétique (Gauss)

Plan : $[11\bar{2}0]$

Température ordinaire

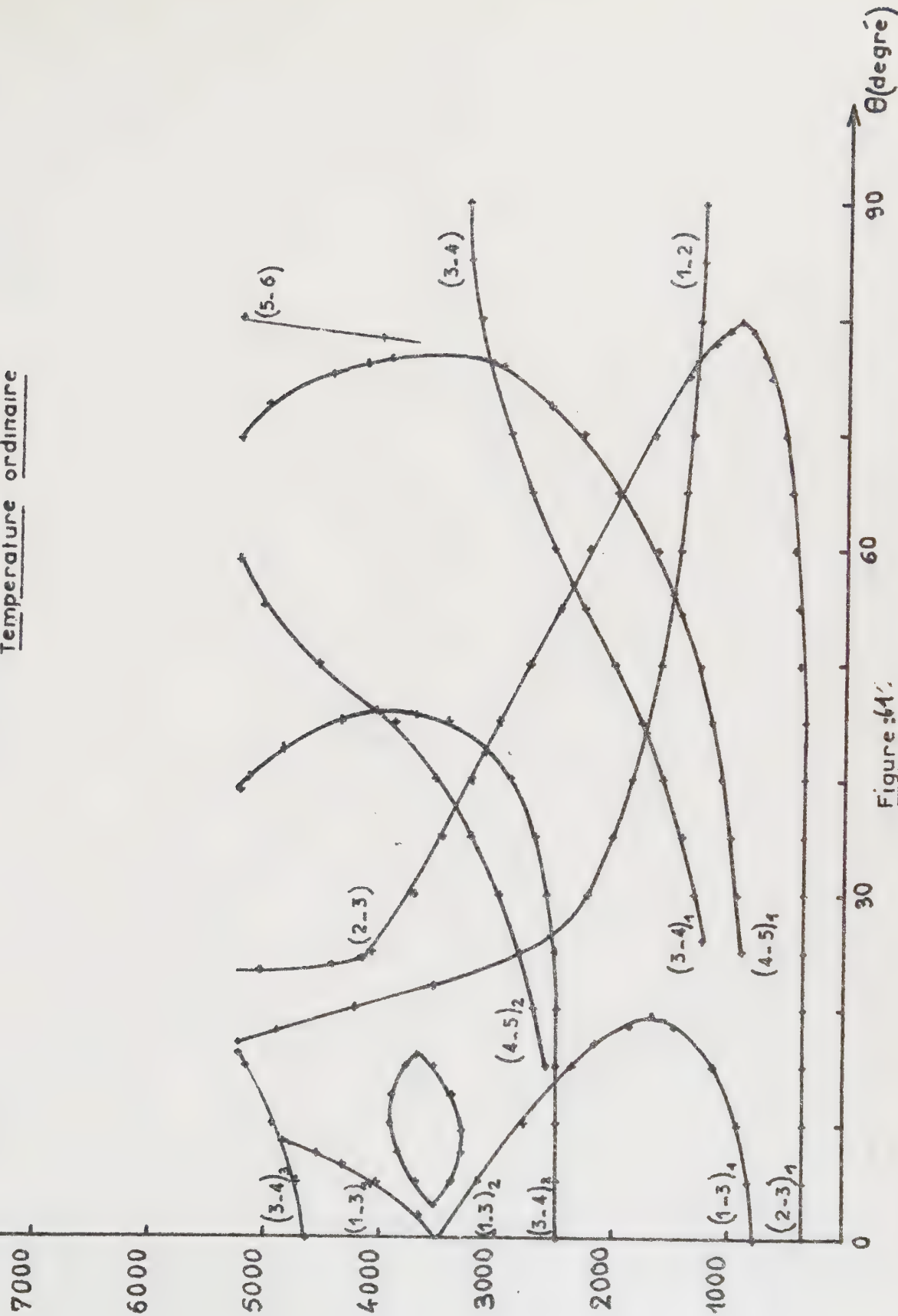


Figure 64

Champ Magnétique
(Gauss)

plan $[11\bar{2}0]$

$4,2^{\circ}\text{K}$

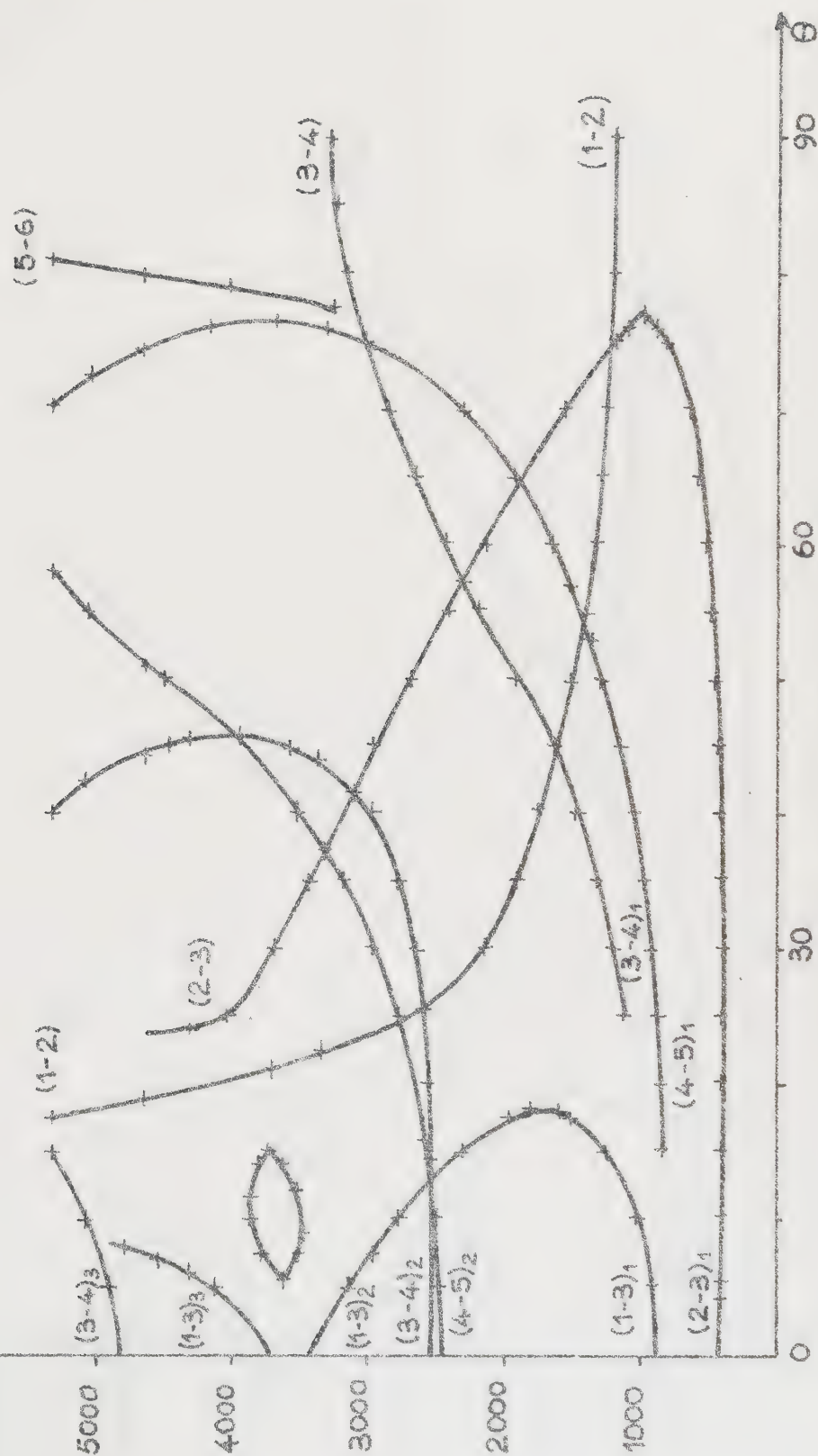


Figure : 63

Champ Magnétique
(Gauss)

plan $[10\bar{1}0]$

$4,2^{\circ}\text{K}$

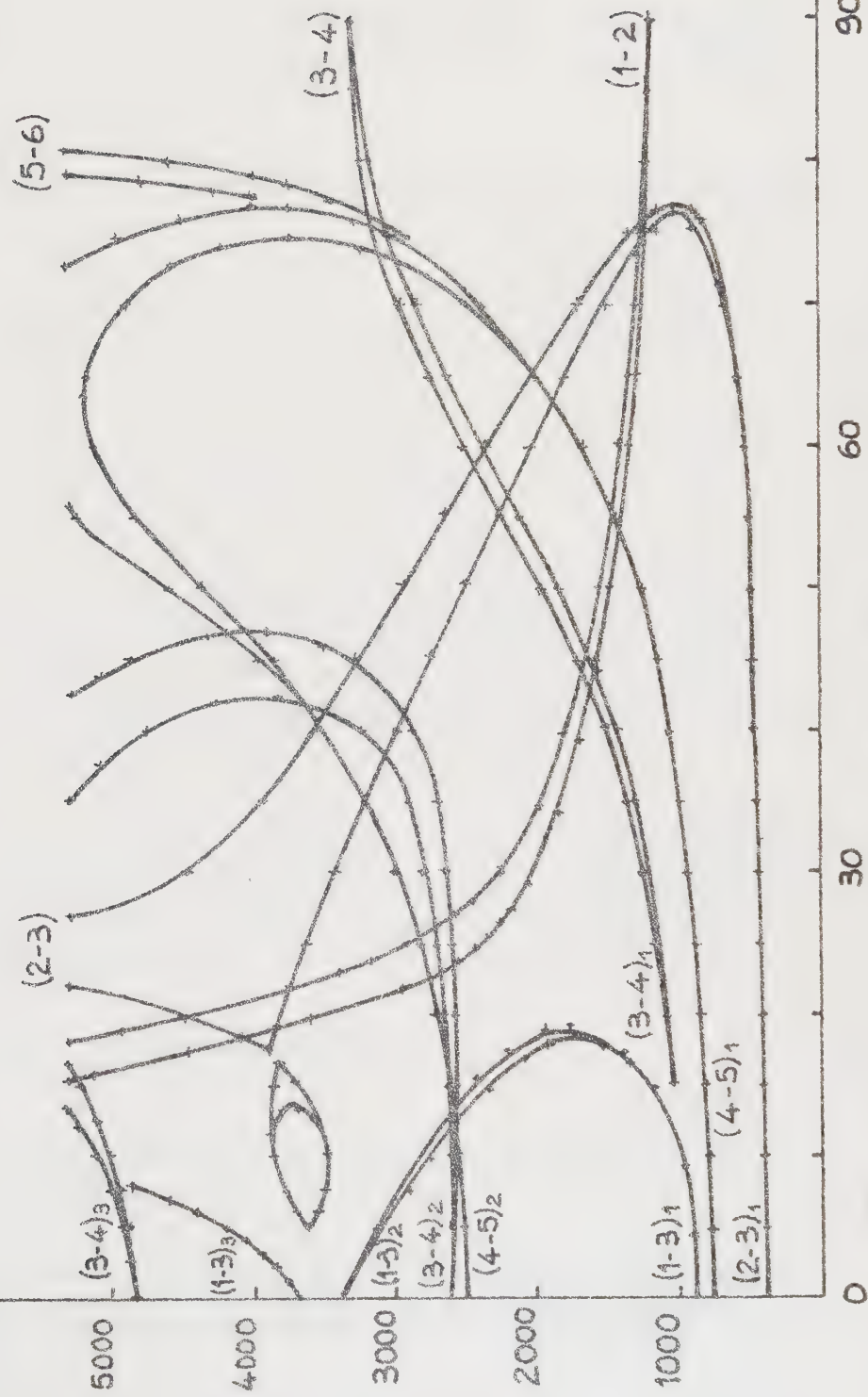


Figure: 64

Kornienko et Prokhorov ⁽⁸⁵⁾ l'ont mesuré à 4,2 °K, pour une longueur d'onde de 3,2 cm, dans le cas de la transition (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0$. Ils trouvent 12 ms pour un cristal de concentration $c = 20 \times 10^{-6}$ et 8 ms pour un échantillon dix fois plus concentré.

Bogle et Symmons ⁽⁸⁶⁾ donnent une valeur de 7 ± 2 ms à 4,2 °K pour $c = 50 \times 10^{-6}$, à 9 GHz.

Pace Sampson et Thorp ⁽⁸⁸⁾ observent une variation du temps de relaxation en T^{-1} dans le cas d'un échantillon de concentration 300×10^{-6} .

Différentes mesures ont été effectuées au Laboratoire ⁽⁸⁷⁾ sur un cristal de concentration égale à 220×10^{-6} .

Les raies $(1 - 3)_1$, $(1 - 3)_2$ et $(1 - 3)_3$ sont étudiées. Cette dernière donne une exponentielle unique de constante de temps égale à 32 ms. La courbe obtenue pour la transition $(1 - 3)_2$ devient une exponentielle pure seulement quelques millisecondes après la fin de l'impulsion. Elle donne alors $T_1 = 29$ ms.

Par contre, le signal observé pour la raie $(1 - 3)_1$ n'a pas la forme d'une exponentielle. La constante de temps déterminée à la fin de la relaxation est égale à 31 ms. Ces mesures sont effectuées avec des impulsions de 30 ms.

- Variation de T_1 avec la température :
 - - - - -

Le temps de relaxation de la transition $(1 - 3)_2$ suit une loi voisine de $T^{-1,5}$. (Figure : 65).

Cette variation plus rapide que celle donnée par le mécanisme à un phonon suggère la participation des niveaux supérieurs 5 et 6 par un processus Orbach.

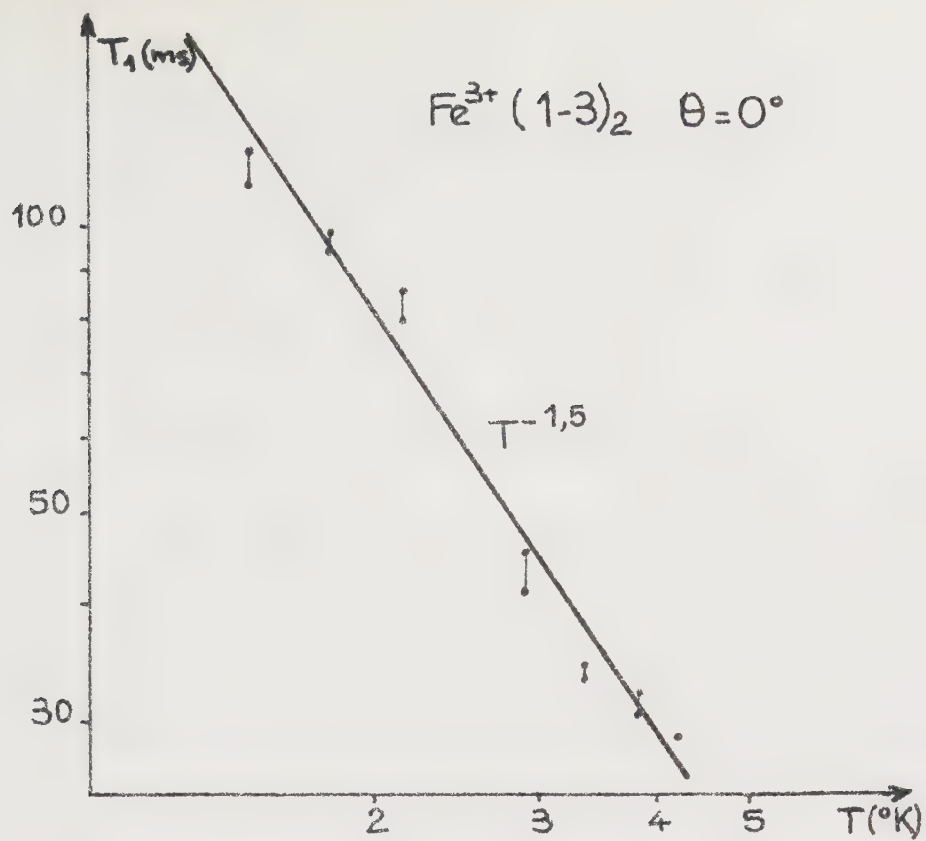


Figure : 65

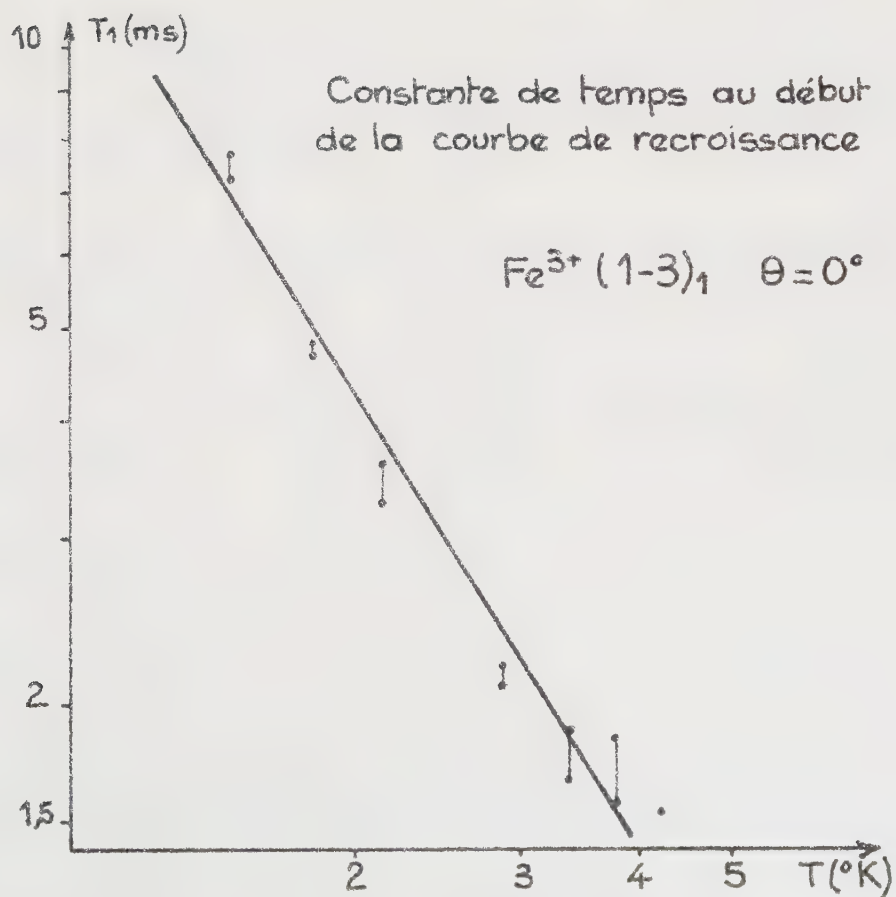


Figure : 66

Les résultats obtenus pour la constante de temps mesurée au début du signal de relaxation de la raie $(1 - 3)_1$ sont représentés sur la figure 66 . La droite $T^{-1,5}$ est tracée.

La détermination de T_1 (constante de temps la plus longue) est assez peu précise dans ce cas.

- Variation de T_1 avec l'orientation :

La variation de T_1 avec θ , pour la transition $(1 - 3)_2$, est représentée sur la figure 67. Lorsque θ est supérieur à 10° le dédoublement du tracé est dû à la présence des deux sites inéquivalents. Quand $\theta = 13^\circ$ on observe un minimum provoqué par le croisement de la raie étudiée avec celles des transitions $(3 - 4)_2$ et $(4 - 5)_2$. Les autres minimums importants proviennent sans doute de phénomènes de cross relaxation harmonique mettant en jeu trois spins (ou plus).

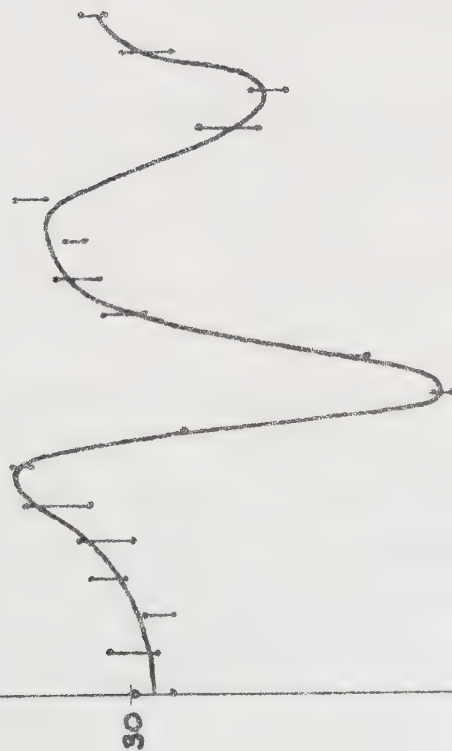
2. Etude des cristaux contenant des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} :

Les concentrations des échantillons utilisés sont données dans le tableau suivant :

Echantillon n°	Concentration de Cr^{3+}	Concentration de Fe^{3+}
{1} $(54 \frac{1}{2} 1)$	185×10^{-6}	35×10^{-6}
{2} $(54 \frac{1}{2} 5)$	180 "	95 "
{3} $(54 \frac{1}{2} 10)$	180 "	180 "
{4} $(B_{65} 5)$	47 "	190

T_1 ↑
(ms)

Transition (1-3) 2 de Fe^{3+}



Champ magnétique
maximum

Champ magnétique
minimum

10

5

Figure : 67

θ (degré)

15

20

a) Largeurs de raie de Cr^{3+} :

En général la présence du fer élargit la raie (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} . La figure 68 permet de comparer la variation de la largeur de cette transition en fonction de θ pour l'échantillon n° 3 et celle correspondant à un rubis pur de concentration égale à 250×10^{-6} .

b) Relaxation de la transition (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} :

La raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} croise trois raies de Fe^{3+} : (1 - 3)₂ pour $\theta = 3,5^\circ$, (4 - 5)₂ pour $18,5^\circ$ et (3 - 4)₂ pour $\theta = 20,5^\circ$. (Figure : 69).

- Variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec l'orientation :

Immédiatement après la saturation, les courbes de réapparition du signal de R.P.E. ne sont pas exponentielles. Mais elles le deviennent assez rapidement et présentent alors la constante de temps T_1 que nous étudions.

Les mesures sont effectuées en faisant tourner le champ magnétique dans un plan contenant l'axe cristallin, mais quelconque par rapport aux directions hexagonales.

Les résultats obtenus pour l'échantillon numéro 1 ($c_{\text{Cr}} = 185 \times 10^{-6}$, $c_{\text{Fe}} = 35 \times 10^{-6}$) sont donnés sur la figure 70. La courbe en pointillés correspond à un rubis pur de concentration en chrome analogue ($c_{\text{Cr}} = 250 \times 10^{-6}$). Il est ainsi possible de comparer les comportements respectifs du rubis pur et du rubis dopé au fer. Pour ce dernier, on note les deux minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} , provoqués par la cross relaxation harmonique à trois spins de Cr^{3+} , pour des valeurs de θ égales à 17° et à 24° . Ils sont semblables à ceux obtenus avec le rubis pur.

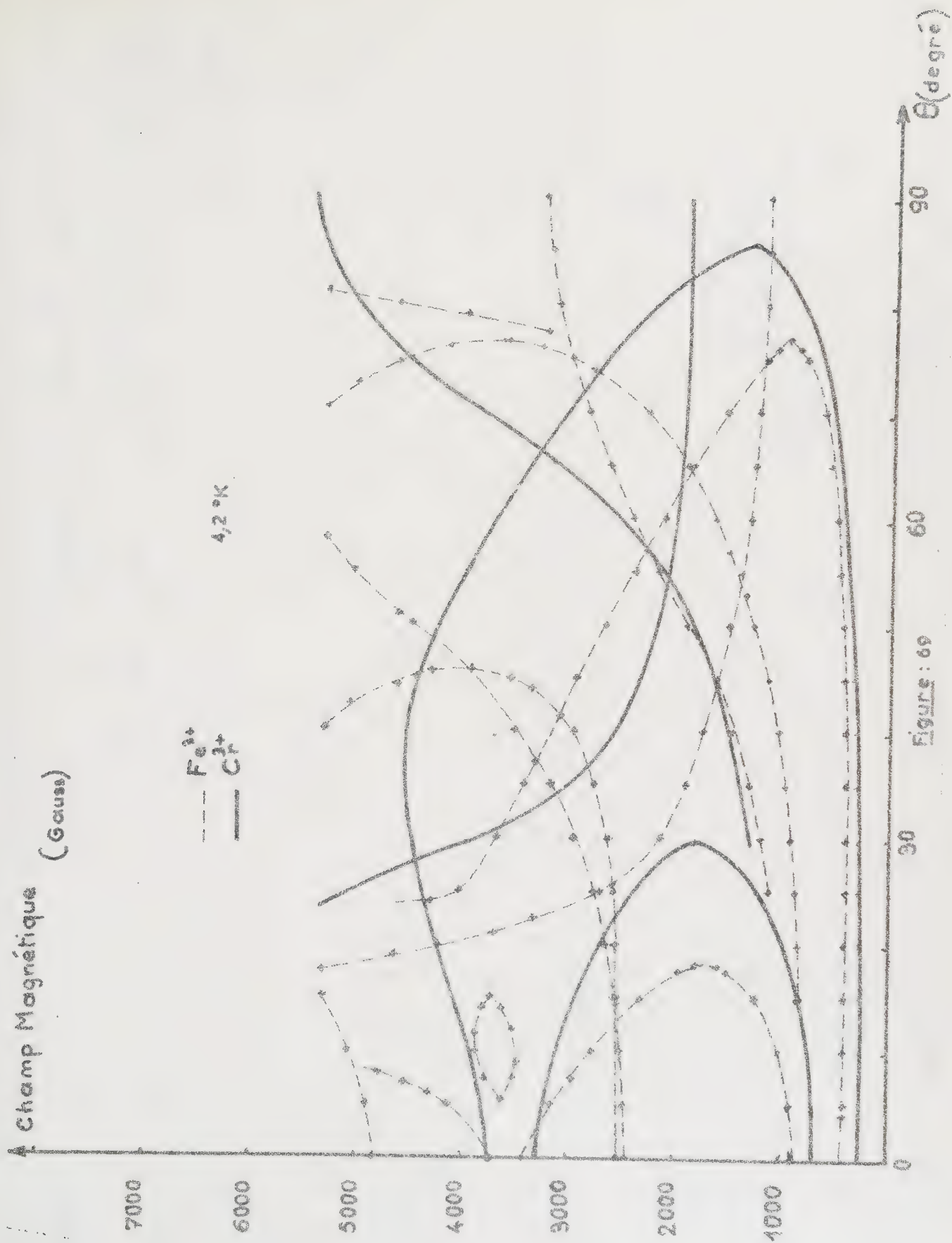


Figure: 69

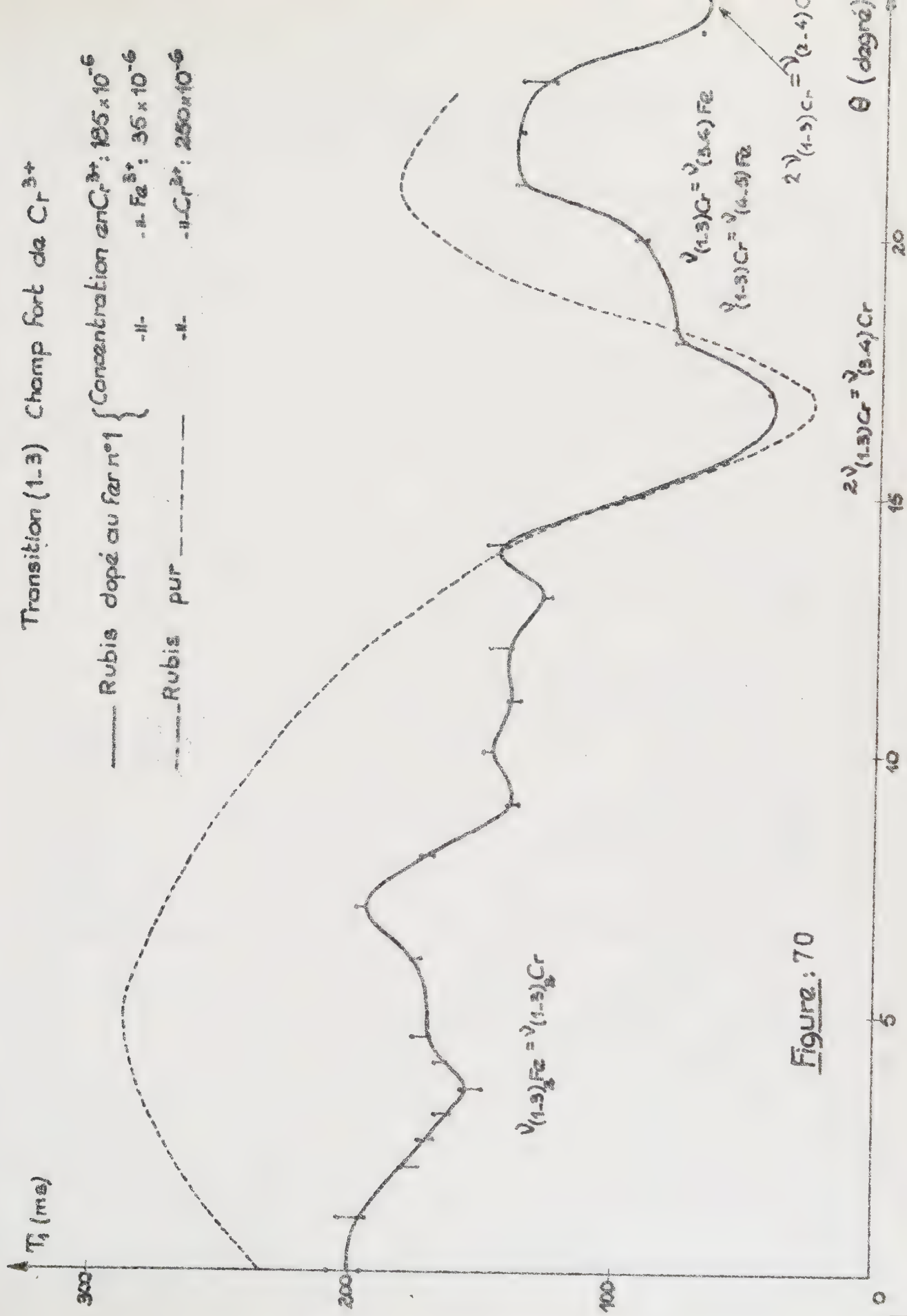


Figure: 70

En dehors de ce domaine de cross relaxation harmonique la présence de Fe^{3+} diminue le temps de relaxation de Cr^{3+} .

De plus, des minimums de T_1 sont respectivement observés lorsque θ est égal à $3,5^\circ$ et quand θ est compris entre 18° et 21° , c'est à dire aux points de croisement avec les raies de Fe^{3+} . Ils sont dus à la cross relaxation entre les deux systèmes de spins Cr^{3+} et Fe^{3+} .

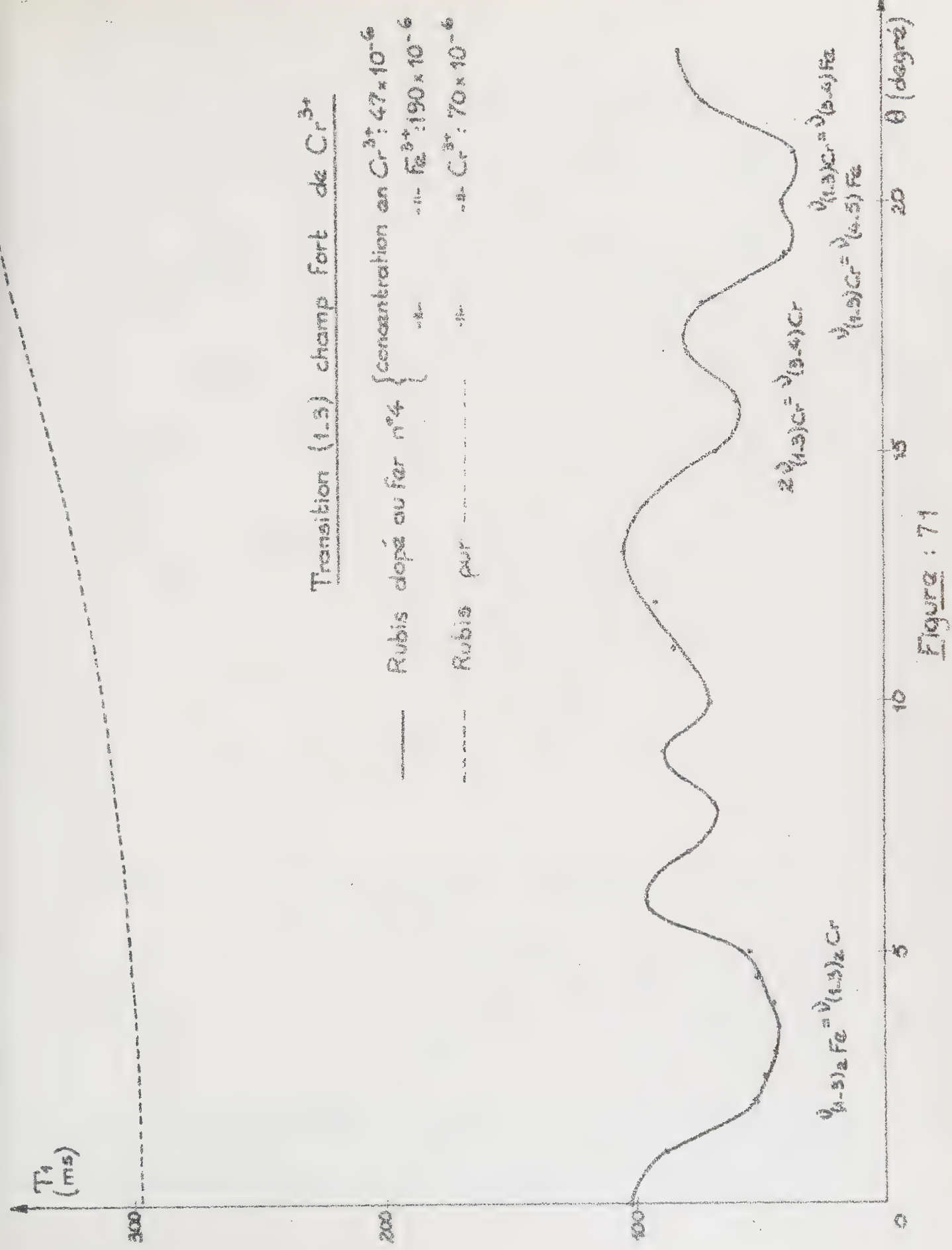
Les minimums autres que les précédents peuvent être expliqués par l'existence d'un rapport égal à deux entre les écartements de deux couples de niveaux appartenant l'un à Fe^{3+} et l'autre à Cr^{3+} , pour les orientations considérées.

Dans le cas de l'échantillon numéro 4, de concentration en chrome nettement plus faible ($c_{\text{Cr}} = 47 \times 10^{-6}$) et contenant quatre fois plus d'ions Fe^{3+} que d'ions Cr^{3+} , l'influence du fer sur la relaxation de Cr^{3+} est beaucoup plus importante.

Les valeurs des minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} aux points de croisement des raies des deux ions sont plus faibles que celles obtenues pour les autres cristaux.

Le tableau suivant donne les temps de relaxation de la raie $(1 - 3)_2$, ou $(1 - 3)$ champ fort, de Cr^{3+} pour les quatre échantillons, lorsque $\theta = 0^\circ$ et au point de croisement avec la raie $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} ($\theta = 3,5^\circ$).

Echantillon n°	T_1 (ms) Raie $(1 - 3)_2$ de Cr^{3+}	
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 3,5^\circ$
1	200	155
2	175	123
3	111	85
4	102	43



Ils sont toujours inférieurs à ceux du rubis pur.

Pour les cristaux 1, 2 et 3 ayant sensiblement la même concentration en chrome, ils diminuent quand la teneur en fer croît.

Par contre, dans le cas des échantillons 3 et 4, dont la concentration en fer est approximativement la même, le temps de relaxation de Cr^{3+} croît lorsque la teneur en Cr^{3+} augmente.

- Variation du temps de relaxation avec la température lorsque $\theta = 0^\circ$:

La figure 72 représente la variation de T_1 en fonction de la température, en coordonnées logarithmiques, pour les échantillons n° 1, 2, 3 et 4.

=====		
(	Echantillon	!
(		!
(	n°	!
(		!
(		Loi de T_1 en fonction de T
(		-----
(	1	!
(		!
(		$T^{-0,9}$
(		!
(	2	!
(		!
(		$T^{-0,8}$
(		!
(	3	!
(		!
(		$T^{-0,8}$
(		!
(	4	!
(		!
(		$T^{-0,6}$
(		!
=====		

La relaxation du cristal numéro 1 contenant peu de fer (35×10^{-6}) se fait approximativement suivant le processus à un phonon. Mais pour les échantillons 2 et 3 ayant le même pourcentage en chrome mais plus concentrés en fer la loi est en $T^{-0,8}$. La variation de T_1 en fonction de T est encore moins rapide pour le cristal numéro 4 ($T^{-0,6}$).

- Variation du temps de relaxation avec la température au point de

croisement des raies $(1-3)_2$ des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} ($\theta = 3,5^\circ$):

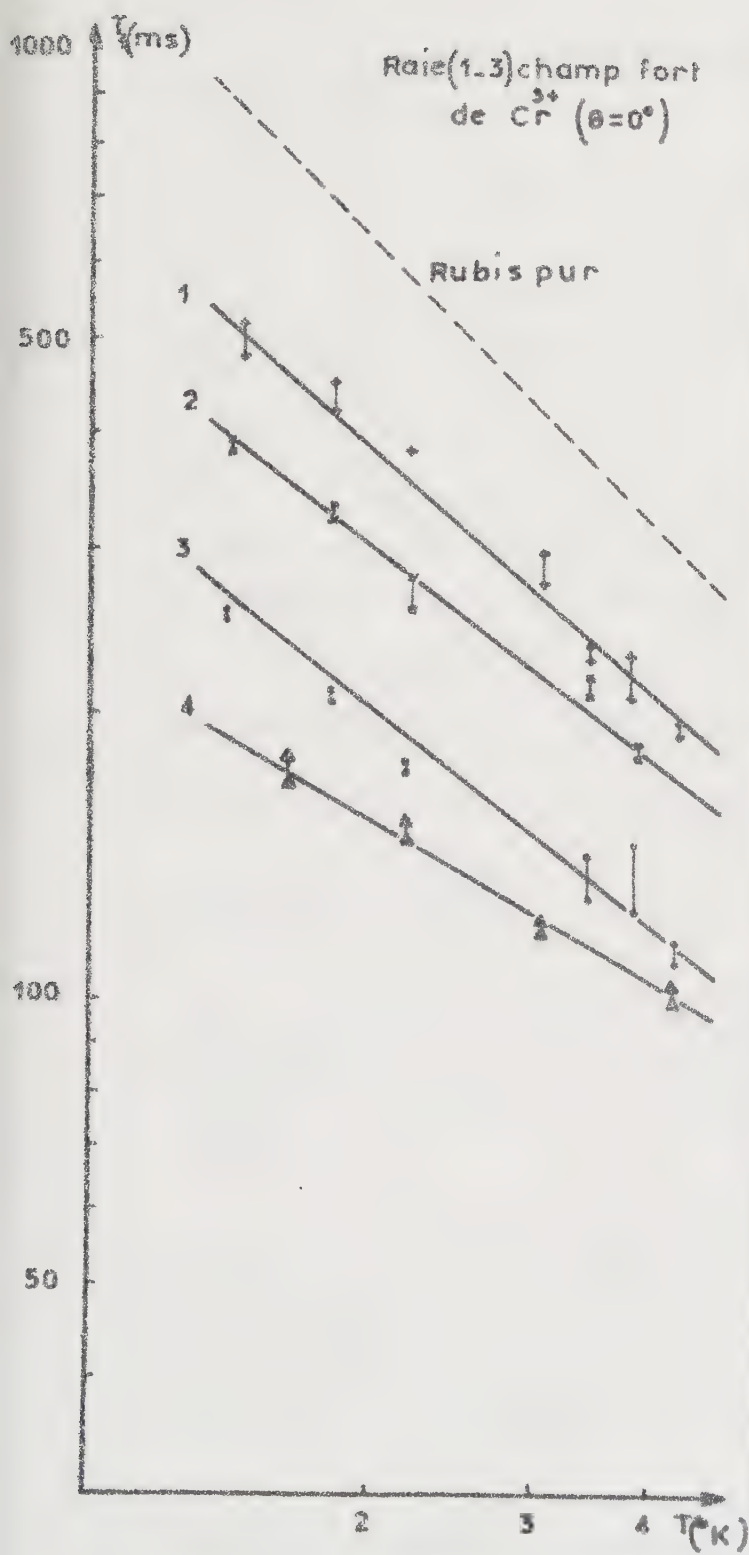


Figure: 72

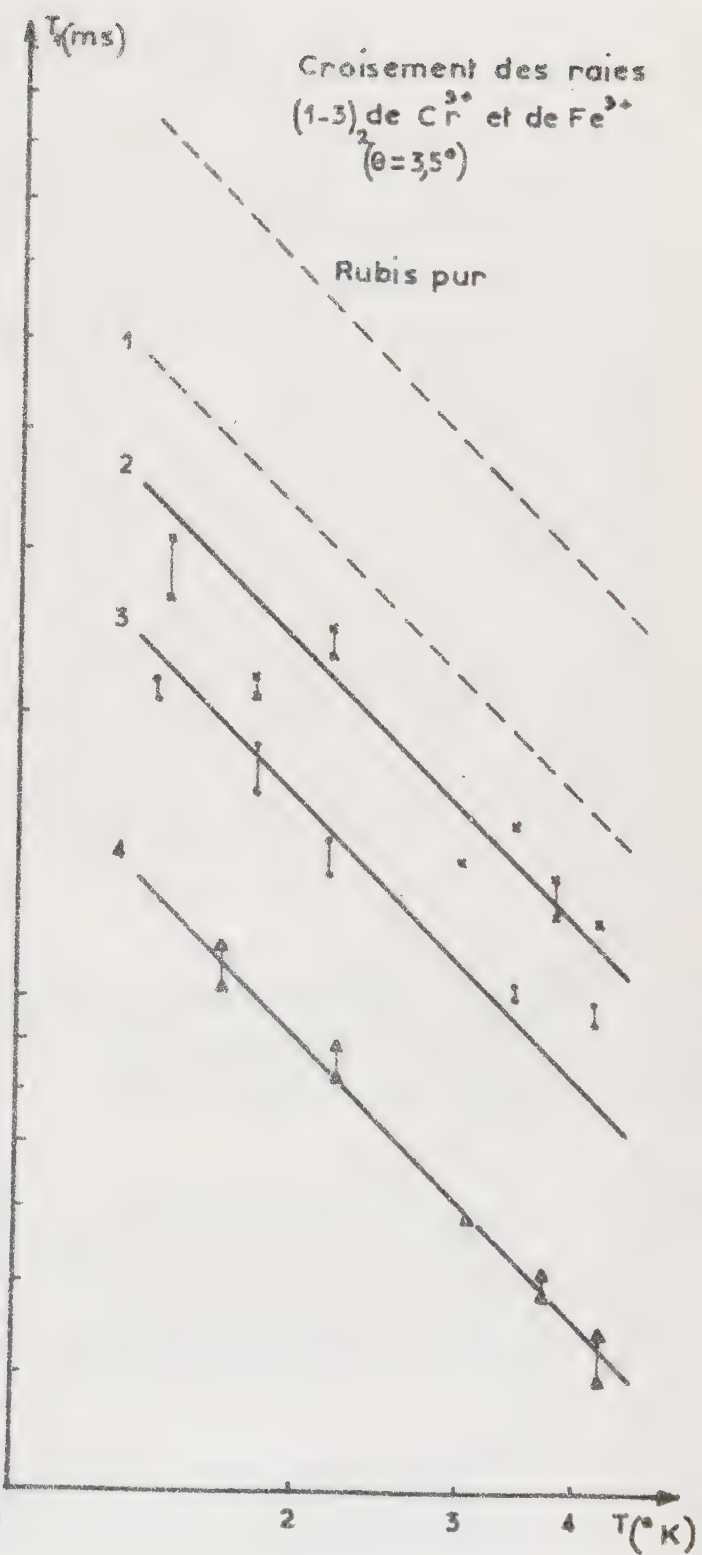


Figure: 73

Dans tous les cas, le temps de relaxation T_1 varie en T^{-1} (Figure : 73).

c) Relaxation de la transition $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} :

Dans le cas de cette raie, le signal ne devient exponentiel que quelques millisecondes après la fin de la saturation.

- Cas où $\theta = 0^\circ$:

- - - - -

Lorsque $\theta = 0^\circ$, T_1 est d'environ 29 ms pour les échantillons numéros 2, 3 et 4. (Il est inférieur pour le numéro 1). Pour les quatre cristaux, T_1 varie en T^{-1} . (Figure : 74).

T_1 paraît donc indépendant de la concentration en chrome, mais la présence de Cr^{3+} affecte la forme de la courbe de relaxation.

- Forme des signaux de relaxation de Fe^{3+} au voisinage du point de

- - - - -

croisement ($\theta = 3,5^\circ$) :

- - - - -

Lorsqu'on s'approche de l'orientation correspondant à l'égalité des fréquences de résonance, il apparaît, pour la relaxation de Fe^{3+} , une constante de temps longue qui devient de l'ordre de grandeur du temps de relaxation de Cr^{3+} .

La figure 75 montre l'évolution du signal de relaxation de la raie $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} , donné par l'échantillon numéro 4, au voisinage du point de croisement avec la raie $(1 - 3)_2$ de Cr^{3+} ($\theta = 3,5^\circ$). Les courbes sont tracées en coordonnées semi-logarithmiques pour des valeurs de θ comprises entre 0° et 6° .

Si l'on passe de la position $\theta = 0^\circ$ (ou 6°) à $\theta = 2,5^\circ$ (ou $4,5^\circ$) la constante de temps pouvant être déterminée immédiatement après la saturation diminue.

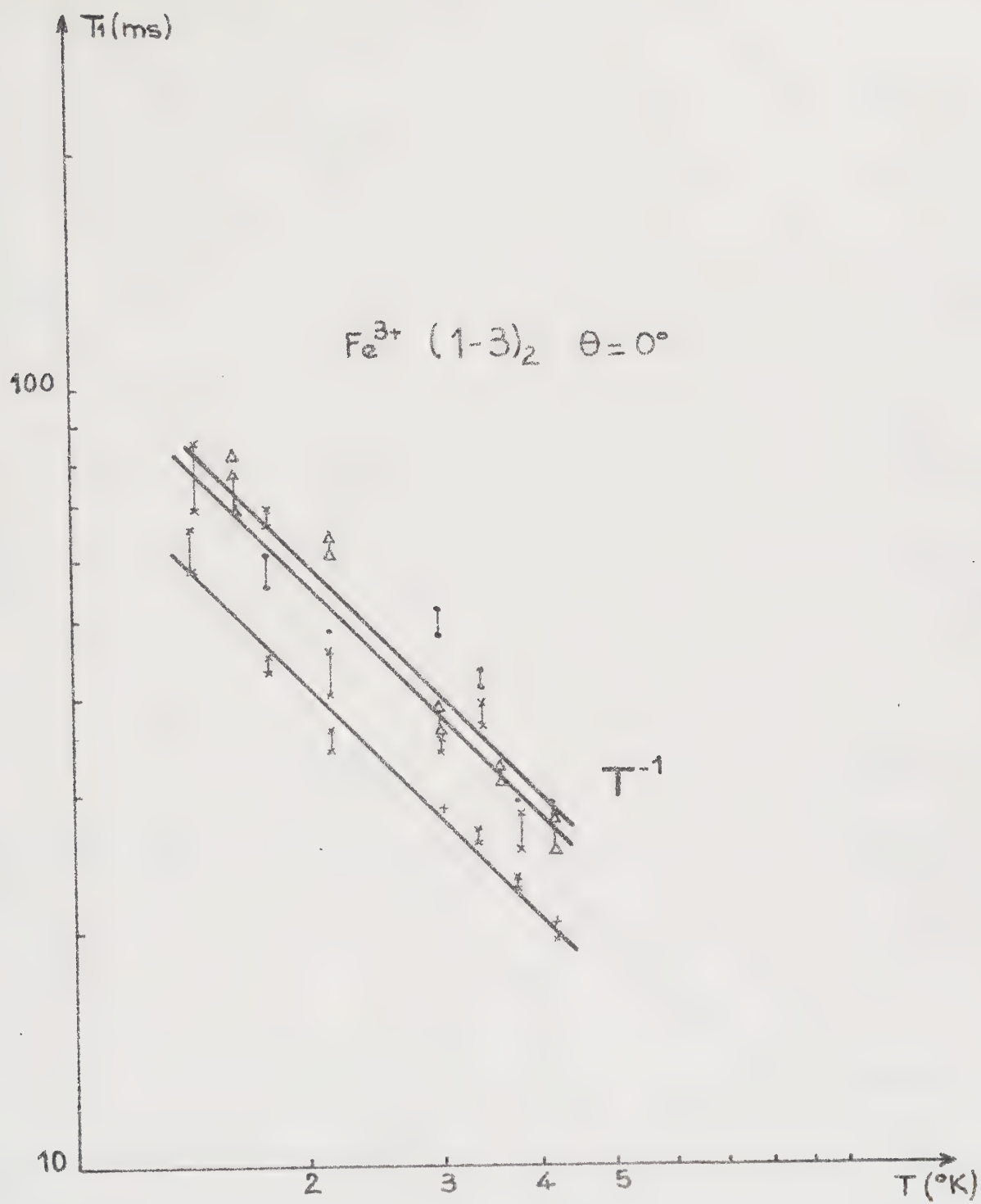
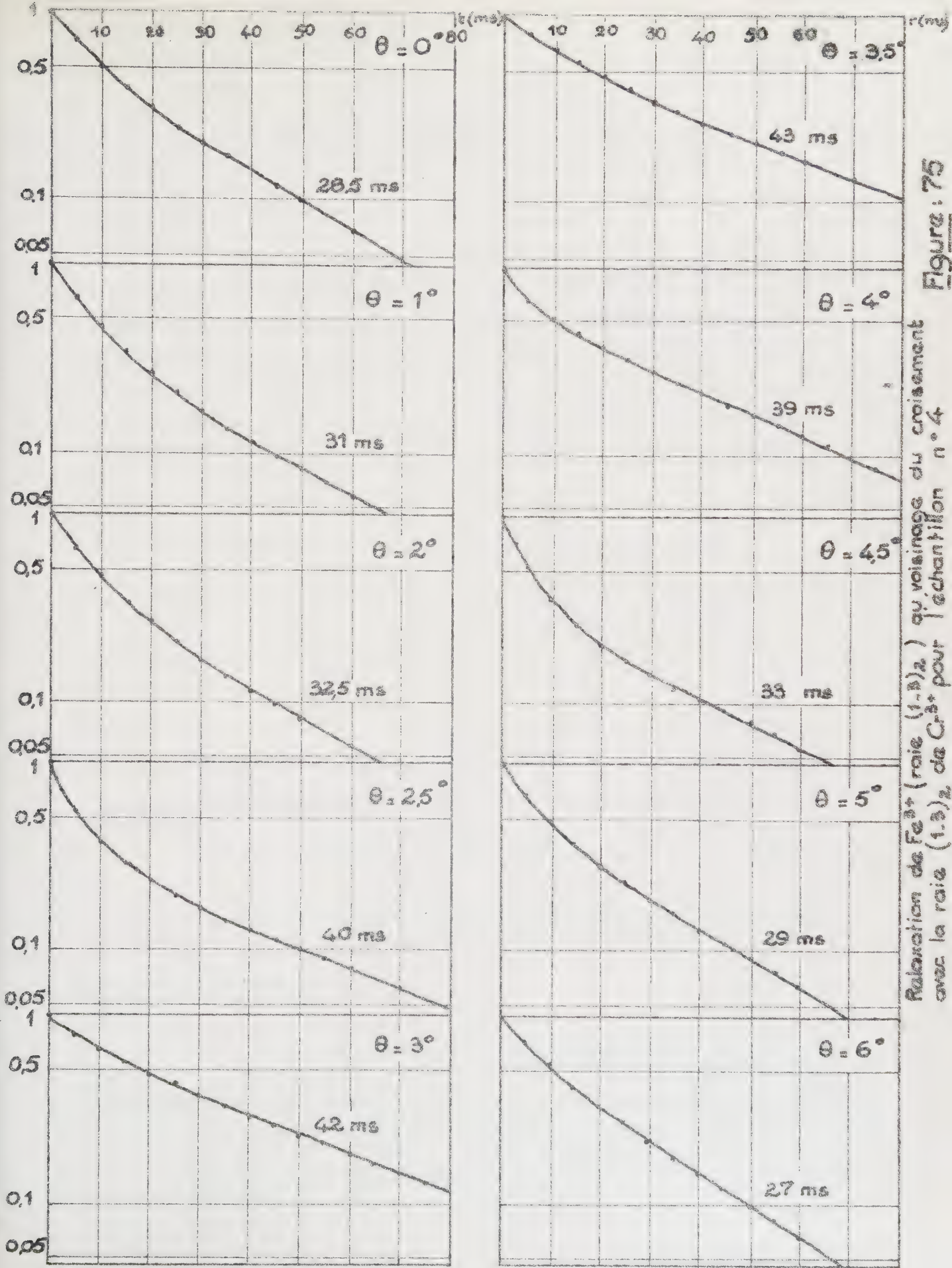


Figure: 74



d) Relaxation de la raie (1 - 3) champ faible ou (1 - 3)₁

de Cr³⁺ :

La précision des mesures est moins bonne pour cette raie que pour les précédentes. En effet, la partie exponentielle de la fin du signal a une faible amplitude. La présence du fer paraît affecter beaucoup l'allure de la relaxation et en diminue la constante de temps. Dans le cas d'un rubis pur, de concentration 250×10^{-6} , on obtient un temps de 500 ms à 4,2 °K. Les valeurs de T₁ trouvées pour les quatre échantillons étudiés sont beaucoup plus petites. Elles sont données dans le tableau suivant :

Echantillon n°	T ₁ à 4,2 °K (ms)
1	222
2	167
3	100
4	120

Les lois en fonction de la température sont en T⁻ⁿ avec n ≤ 1 .

3. - Essai d'interprétation des résultats à l'aide du modèle

de Nisida - Schumacher :

a) Valeurs de μ pour lesquelles la formule approchée de

Nisida donnant α₋ est valable. Calculs de α₊ et des rapports des amplitudes :

Reprenons les résultats de Nisida :

$$\alpha_{\pm} = \frac{1}{2} \left[R_A + R_B + R_{AB} (1 + \mu) \pm S \right]$$

avec :

$$S = \left\{ \left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right]^2 - 4 R_{AB} (R_B - R_A) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right] \sqrt{1 - \frac{4 R_{AB} (R_B - R_A)}{\left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right]^2}}$$

Posons :

$$\epsilon = \frac{4 R_{AB} (R_B - R_A)}{\left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right]^2}$$

La fonction $\epsilon(R_{AB})$ passe par un maximum quand :

$$\frac{1}{R_{AB}} = \frac{1 + \mu}{R_B - R_A}$$

Si T_A est très supérieur à T_B :

$$\frac{1}{R_{AB}} = T_{AB} \approx (1 + \mu) T_B$$

Dans ces conditions la valeur de ϵ est :

$$\epsilon_{\max} = \frac{1}{1 + \mu}$$

Si μ est assez grand on peut écrire :

$$S \approx \left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right] \left[1 - \frac{2R_{AB} (R_B - R_A)}{\left[(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A \right]^2} \right]$$

$$\approx (1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A - \frac{2R_{AB} (R_B - R_A)}{(1 + \mu) R_{AB} + R_B - R_A}$$

En supposant toujours T_B très inférieur à T_A , les expressions donnant α_- et α_+ sont les suivantes :

$$\alpha_- = \frac{1}{(1 + \mu)T_{1B} + T_{AB}} - \frac{1}{T_{1A}} \quad (\text{résultat donné par Nisida})$$

$$\alpha_+ = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1 + \mu}{T_{AB}} - \frac{1}{(1 + \mu)T_{1B} + T_{AB}}$$

Le temps de relaxation de Cr^{3+} est 10 fois plus grand que celui de Fe^{3+} . Nous pouvons, en faisant une erreur qui est de l'ordre de la précision des mesures de T_1 , utiliser ces formules dans le cas des cristaux d'alumine dopés au chrome et au fer. L'ensemble des ions Cr^{3+} constitue le système A et celui des ions Fe^{3+} constitue le système B.

Les signaux de relaxation ont la forme :

$$X = A \exp(-\alpha_+ t) + B \exp(-\alpha_- t) + X_0 \quad \text{pour } \text{Cr}^{3+}$$

$$Y = A' \exp(-\alpha_+ t) + B' \exp(-\alpha_- t) + Y_0 \quad \text{pour } \text{Fe}^{3+}$$

$$\text{Soit } x = \frac{X}{X_0} \quad \text{et } y = \frac{Y}{Y_0}$$

$$x = a \exp(-\alpha_+ t) + b \exp(-\alpha_- t) + 1$$

$$y = a' \exp(-\alpha_+ t) + b' \exp(-\alpha_- t) + 1$$

Nous avons calculé les rapports $\frac{a}{a'}$ et $\frac{b}{b'}$

$$\frac{a}{a'} = \frac{R_{AB}}{R_A + R_{AB} - \alpha_+}$$

$$\frac{a'}{a} = T_{AB} \left[\frac{1}{T_{1A}} - \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{(1 + \mu)T_{1B} + T_{AB}} \right] - \mu$$

$$\frac{b}{b'} = \frac{R_{AB}}{R_A + R_{AB} - \alpha_-}$$

$$\frac{b'}{b} = 1 - \frac{T_{AB}}{(1 + \mu)T_{1B} + T_{AB}}$$

Au point de croisement des raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} :

$$\frac{a'}{a} = -\mu \quad \text{et} \quad \frac{b'}{b} = 1$$

b) Point de croisement des raies $(1 - 3)_2$ de Cr^{3+} et de Fe^{3+} :

Expérimentalement, nous avons trouvé en ce point de croisement, une variation du temps de relaxation en T^{-1} analogue à celles des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} seuls.

Le temps de cross relaxation $T_{AB} = T_{\text{CrFe}}$ ne dépend pas de la température.

Supposons que la constante de temps mesurée soit $T_1 = (\alpha_-)^{-1}$.

La loi en T^{-1} entraîne le résultat suivant : T_{CrFe} n'intervient pas, il est donc très inférieur à $T_{1\text{Fe}}$.

Nous le négligerons dans la formule de $(\alpha_-)^{-1}$

$$(\alpha_-)^{-1} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{(1 + \mu) T_{1Fe}} + \frac{1}{T_{1Cr}}$$

D'où :

$$1 + \mu = \frac{T_1 T_{1Cr}}{T_{1Fe}(T_{1Cr} - T_1)}$$

A 4,2 °K, $T_{1Cr} = 300 \text{ ms}$

$T_{1Fe} = 30 \text{ ms}$

$$1 + \mu = \frac{10T_1}{T_{1Cr} - T_1}$$

Posons :

$$\begin{aligned} \mu &= \gamma \frac{\text{concentration en ions } Cr^{3+}}{\text{concentration en ions } Fe^{3+}} \\ &= \gamma \frac{c_{Cr}}{c_{Fe}} \end{aligned}$$

En prenant les valeurs expérimentales de T_1 données précédemment, lorsque $\theta = 3,5^\circ$, nous obtenons une valeur de γ constante et voisine de 3 pour les cristaux numéros 2, 3 et 4. Dans le cas de l'échantillon numéro 1, γ est un peu plus faible.

Echantillon	$T_1 = (\alpha_-)^{-1}$	γ	$1 + \mu$
n°			
1	155	1,9	11
2	123	3,1	6,9
3	85	2,95	3,9
4	43	2,7	1,67

La formule donnant $(\alpha_-)^{-1}$, qui fait intervenir le terme $(1 + \gamma \cdot \frac{c_{Cr}}{c_{Fe}}) T_{1Fe}$, peut expliquer le fait que pour les deux échantillons 3 et 4 de même concentration en fer, le temps de relaxation de Cr^{3+} croît avec la concentration de Cr^{3+} .

c) Calcul des lois en fonction de la température dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} lorsque $\theta = 0^\circ$.

Appliquons les formules précédentes, au voisinage du point de croisement. La probabilité de cross relaxation est alors plus faible, T_{CrFe} peut devenir important lorsqu'on s'écarte de l'orientation correspondant à $\theta = 3,5^\circ$.

Connaissant μ , calculons T_{CrFe} pour les quatre échantillons lorsque $\theta = 0^\circ$. Pour ceci, nous identifions à $(\alpha_-)^{-1}$ les valeurs de T_1 déterminées expérimentalement (constante de temps la plus longue) à 4,2 °K.

Echantillon n°	T_{CrFe} (ms)
1	270
2	214
3	58
4	105

Le temps de cross relaxation des deux premiers cristaux est long.

Le tableau suivant donne, pour chaque rubis dopé, les valeurs de $(\alpha_-)^{-1}$ à différentes températures. Elles sont calculées en supposant que T_{1Cr} et T_{1Fe} varient en T^{-1} :

T (°K)	T_1 (ms) Echantillon n° 1	T_1 (ms) Echantillon n° 2	T_1 (ms) Echantillon n° 3	T_1 (ms) Echantillon n° 4
4,2	200	175	111	102
4,0	208	182	114	105
3,6	227	197	124	111
3,2	251	217	137	119
2,8	280	240	152	128
2,4	324	274	174	141
2,0	380	318	204	158
1,6	465	385	248	179
1,2	607	495	324	221

Nous pouvons ainsi tracer les courbes de la figure 76. Les lois calculées sont voisines de $T^{-0,9}$, $T^{-0,8}$, $T^{-0,8}$ et $T^{-0,6}$ respectivement pour les échantillons 1, 2, 3 et 4, dans le domaine de température étudié. Aux basses températures elles ont tendance à se rapprocher de T^{-1} dans le cas des rubis pour lesquels T_{CrFe} est le plus court.

Une comparaison avec les valeurs expérimentales représentées sur la figure, permet de conclure à un bon accord entre les calculs à partir de la formule de Nisida et les résultats de nos mesures de temps de relaxation en fonction de la température.

d) Cas de la raie (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} quand $\theta = 0^\circ$:

Dans ces conditions d'orientation et de champ magnétique, l'écartement entre les niveaux d'énergie 1 et 3 de Cr^{3+} est sensiblement égal à celui qui existe entre les niveaux 4 et 5 de Fe^{3+} .

Un calcul analogue au précédent donne une dépendance voisine de T^{-1} du temps de relaxation avec la température. Les points expérimentaux peuvent correspondre à de telles lois, mais il est difficile de l'affirmer en raison de l'imprécision des mesures.

e) Calcul de la forme des signaux de relaxation de Cr^{3+}

et de Fe^{3+} au voisinage du point de croisement et comparaison avec les

courbes expérimentales :

Cas de l'échantillon numéro 4 :

L'échantillon numéro 4 est celui pour lequel nous possédons le plus de mesures. Aussi, allons nous calculer, pour ce cristal, la forme des courbes de recroissance des signaux de R.P.E. des deux ions en présence, à 4,2 °K, pour les raies (1 - 3)₂.

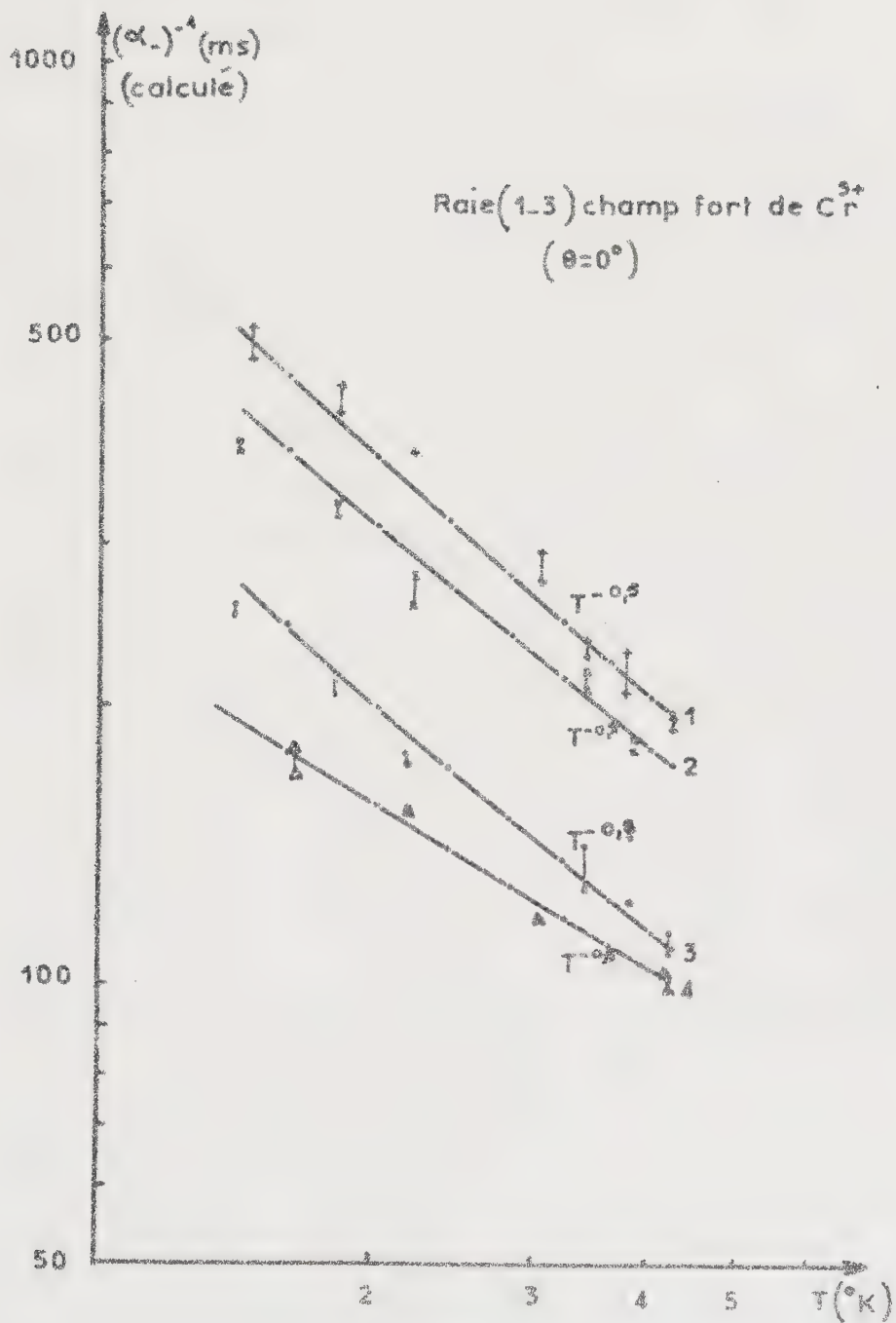


Figure: 76

Il lui correspond la valeur la plus faible trouvée pour μ . Mais, l'erreur faite en utilisant la formule approchée de Nisida dans ce cas, est maximale quand $\theta = 1,2^\circ$, elle est alors de 10 %. Si $\theta = 2^\circ$ elle n'est plus que de 2,5 %.

Comme nous l'avons fait dans les paragraphes précédents, pour chaque orientation nous prenons pour $(\alpha_-)^{-1}$ la valeur de la constante de temps la plus longue mesurée pour Cr^{3+} et nous en déduisons T_{CrFe} . La variation de T_{CrFe} avec l'orientation est représentée sur la figure 77. Il est ensuite possible d'obtenir $(\alpha_+)^{-1}$ et les rapports $\frac{a'}{a}$ et $\frac{b'}{b}$. Le tableau suivant indique les résultats de ces calculs :

θ	$(\alpha_-)^{-1}$	T_{CrFe}	$(\alpha_+)^{-1}$	$\frac{a'}{a}$	$\frac{b'}{b}$
Degré	Expérimental	Calculé	Calculé	Calculé	Calculé
	(ms)	(ms)	(ms)		
0	102	105	23,4	- 3,14	0,322
1	84	67	21,2	- 2,11	0,427
1,5	69	39	15,5	- 1,405	0,560
2	52	12	6,4	- 0,837	0,806
2,5	49	7	3,9	- 0,758	0,876
3	44	1,5	0,9	- 0,67	0,970

Les courbes donnant $\frac{a'}{a}$ et $\frac{b'}{b}$ en fonction de θ sont représentées sur les figures 78 et 79.

- Relaxation de Cr^{3+} :

Supposons que l'on observe la relaxation de Cr^{3+} . La raie de Cr^{3+} est donc saturée. A l'instant initial de la réapparition du signal, c'est à dire à la fin de l'impulsion, $t = 0$: $x = 0$

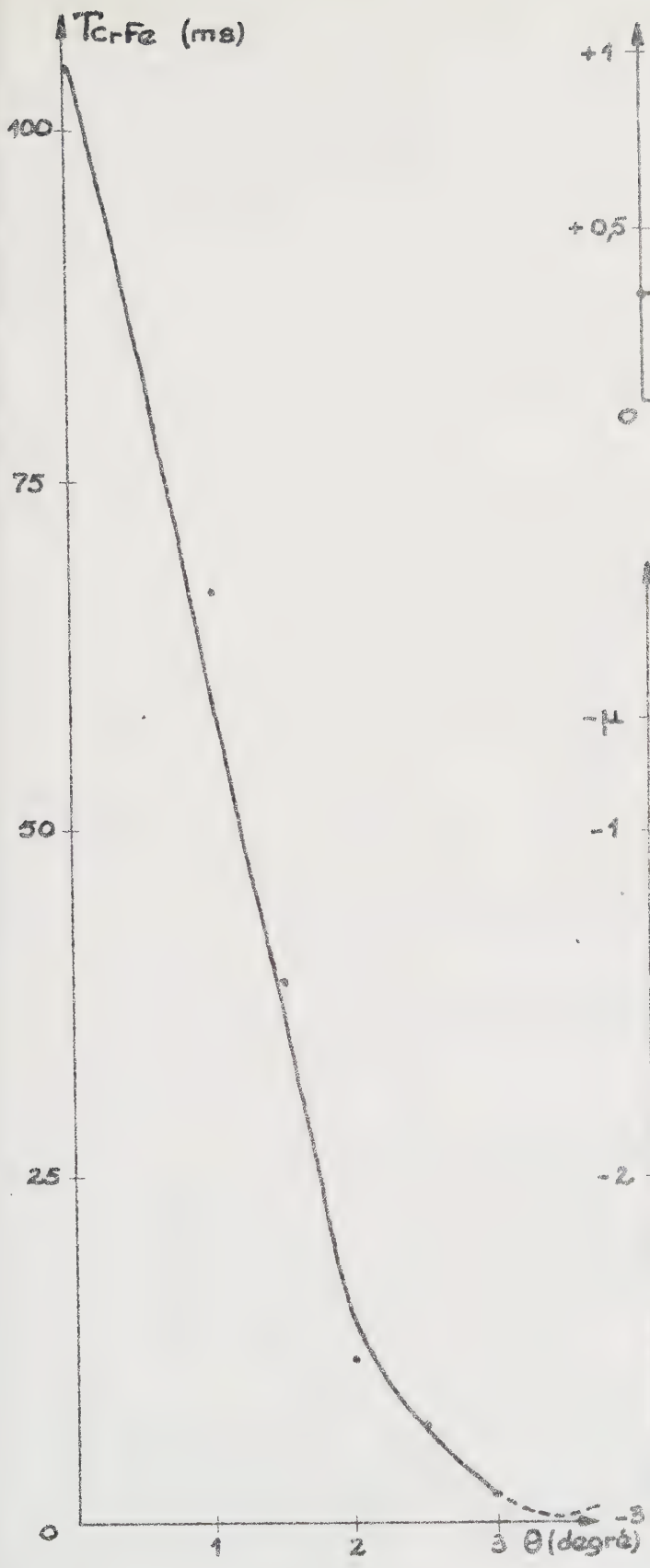


Figure : 77

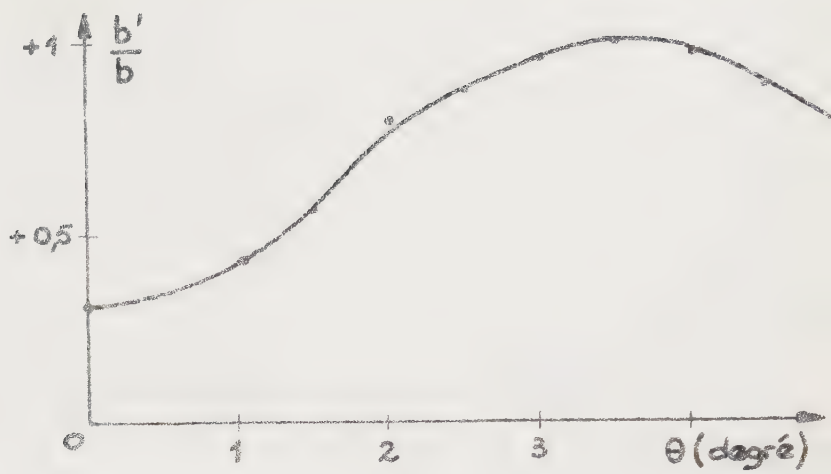


Figure : 79

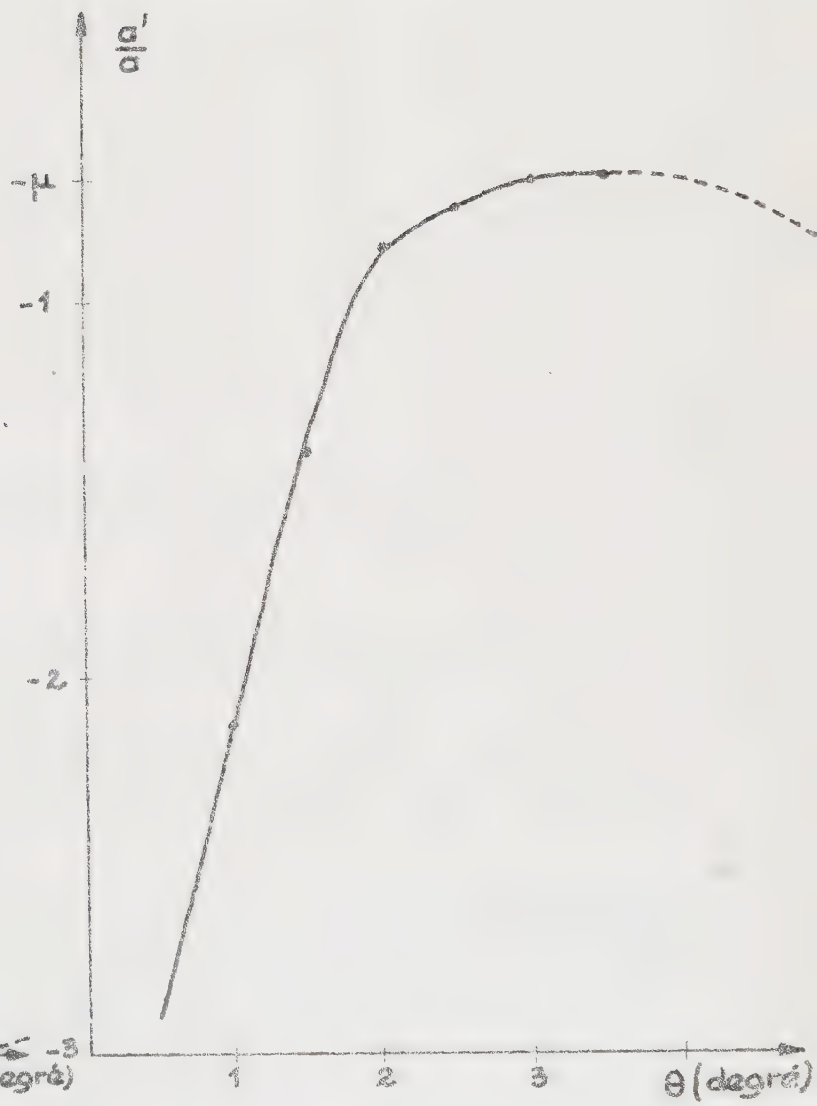


Figure : 78

En général la raie de Fe^{3+} n'est pratiquement pas saturée en dehors du point de croisement, donc : $y \approx 1$.

$$\text{Soit : } a + b = -1$$

$$a' + b' = 0$$

A partir de ces conditions initiales nous pouvons déterminer a et b.

θ	a	b
0°	- 0,09	- 0,91
1°	- 0,17	- 0,83
$1,5^\circ$	- 0,28	- 0,72
2°	- 0,49	- 0,51
$2,5^\circ$	- 0,53	- 0,47
3°	- 0,59	- 0,41

Les variations des amplitudes a et b et des temps $(\alpha_-)^{-1}$, et $(\alpha_+)^{-1}$ en fonction de l'orientation sont représentées sur les figures 80 et 81.

En utilisant ces résultats, nous avons tracé, en pointillés, (Figures : 82 à 85) les fonctions $1 - x = - a \exp(- \alpha_+ t) - b \exp(- \alpha_- t)$ pour des valeurs de θ respectivement égales à 1° , 2° , $2,5^\circ$ et 3° . Les courbes en trait plein sont celles obtenues expérimentalement dans le cas de l'échantillon numéro 4.

Pour les trois premières orientations, l'accord est assez bon. Lorsque $\theta = 3^\circ$, la différence provient du fait que la largeur de l'impulsion utilisée étant très grande devant $(\alpha_+)^{-1}$ on ne peut observer le début de la courbe de relaxation.

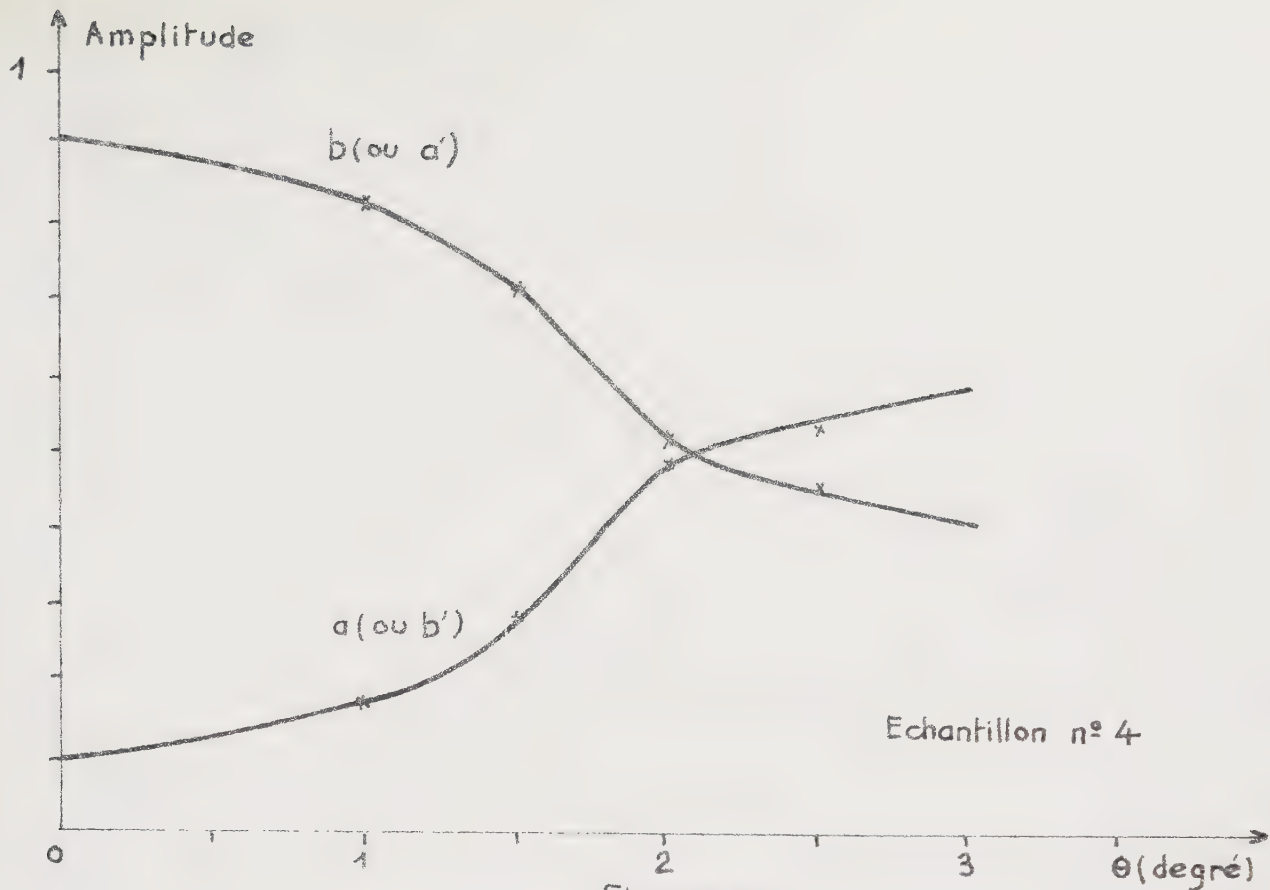


Figure: 80

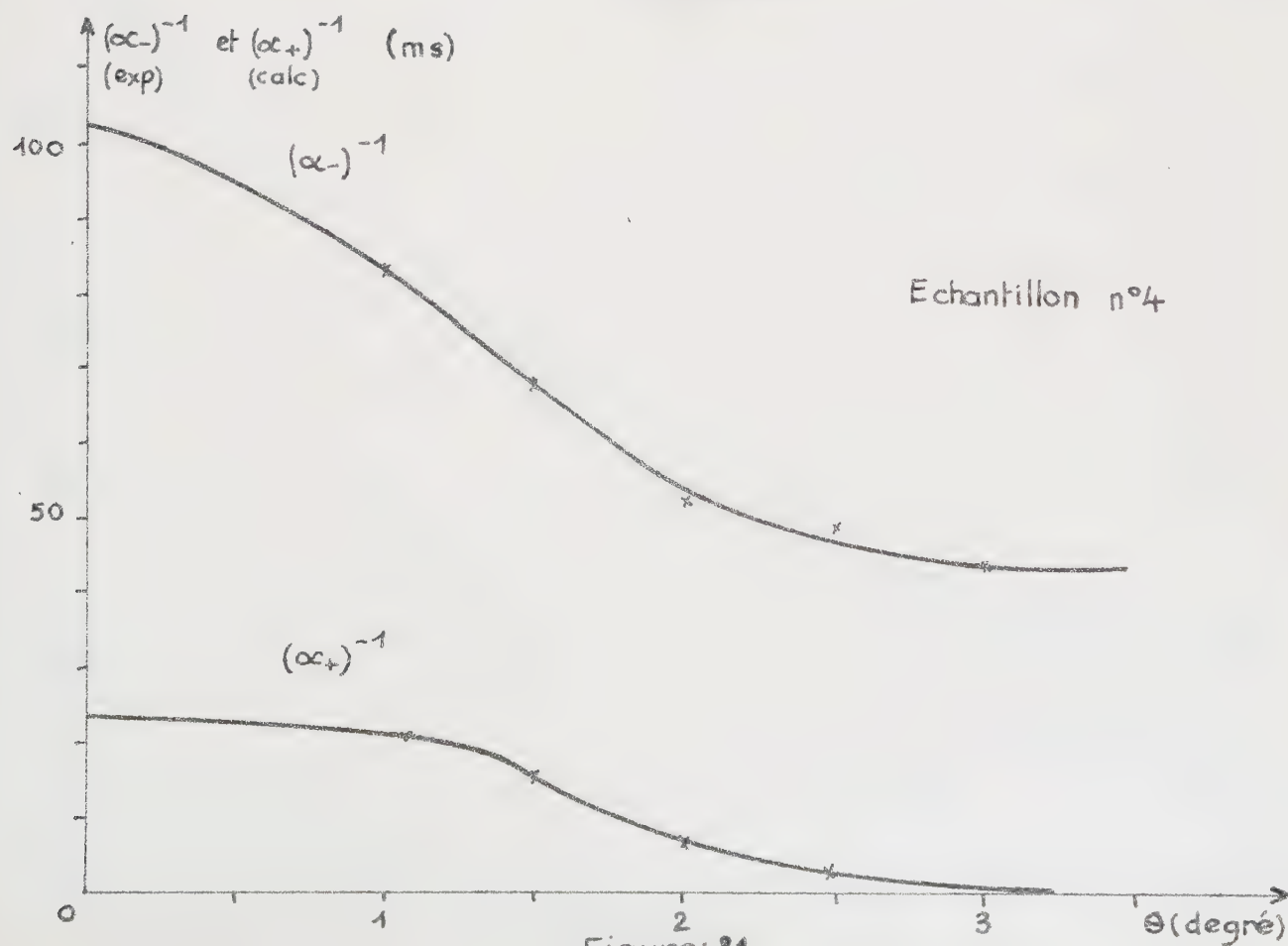
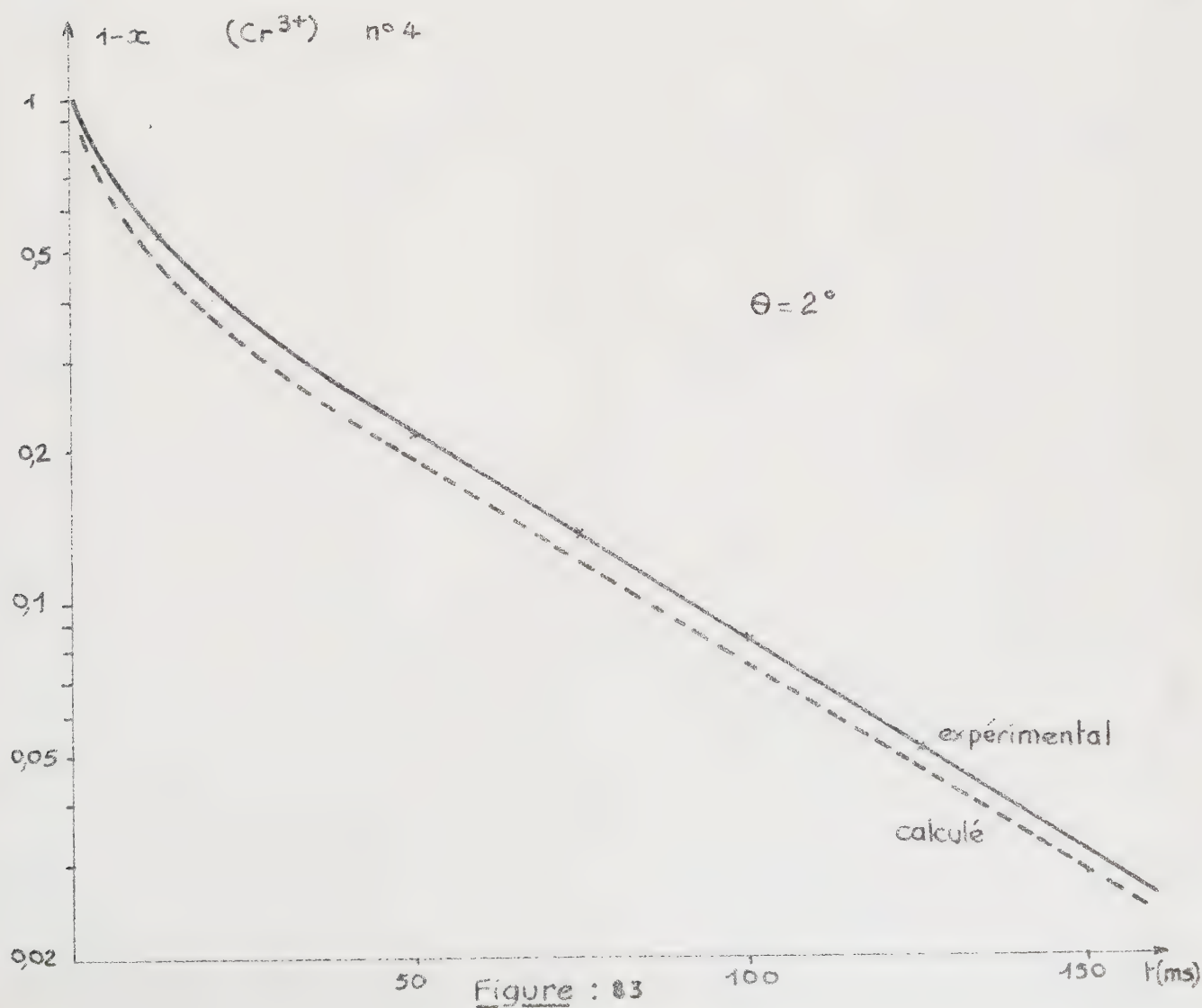
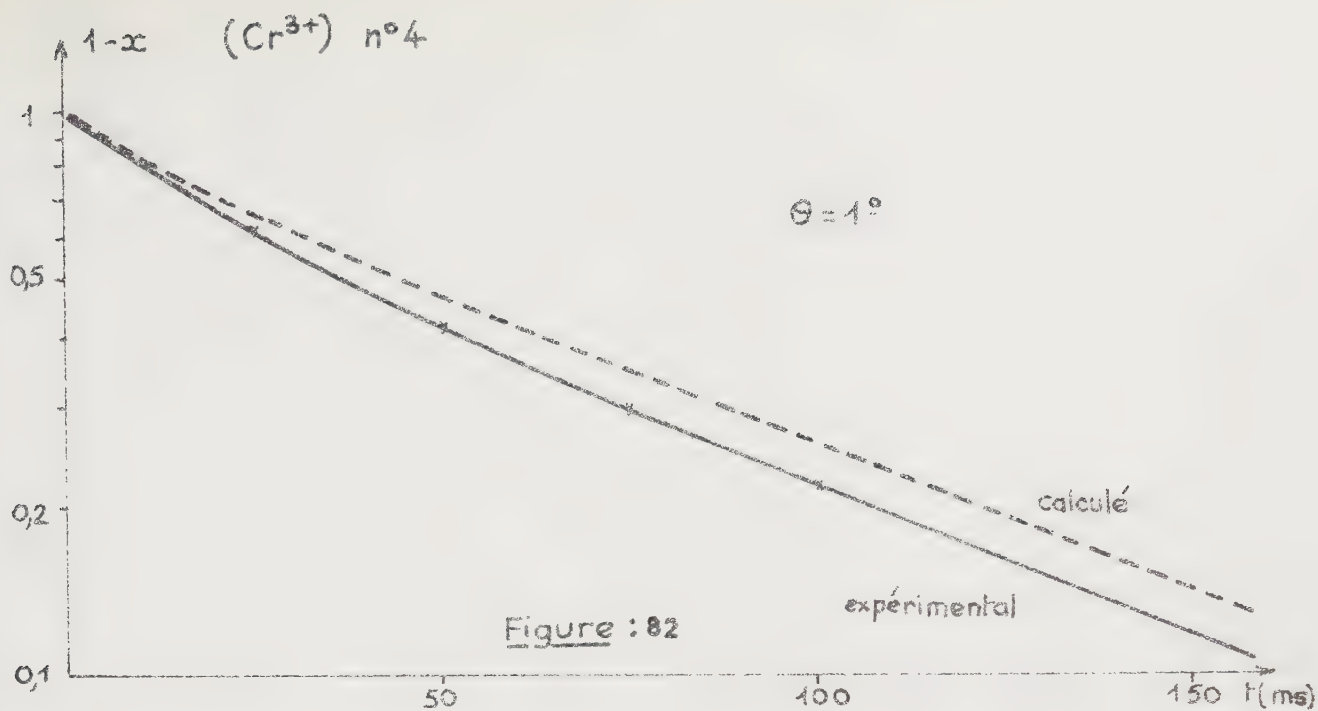
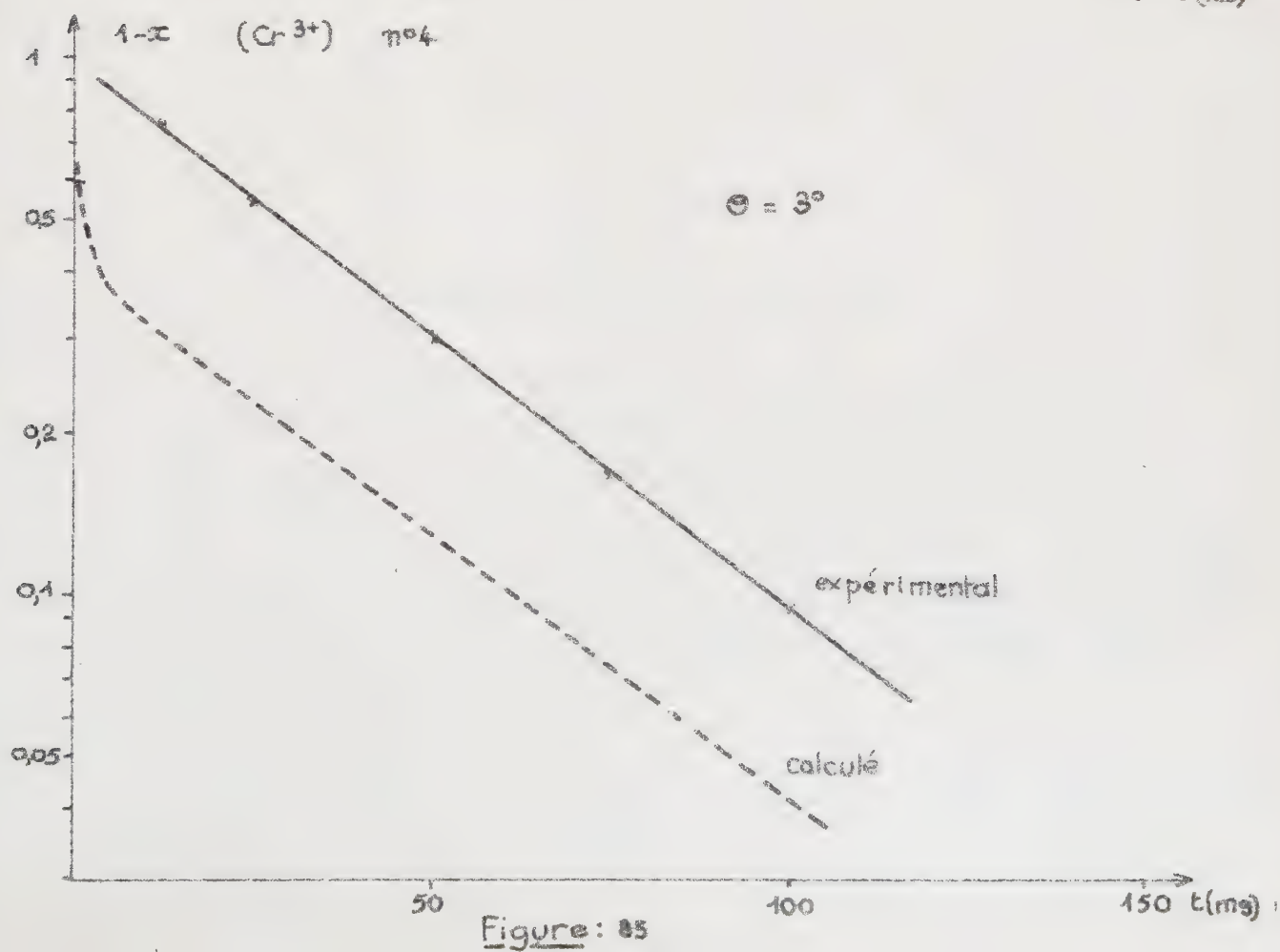
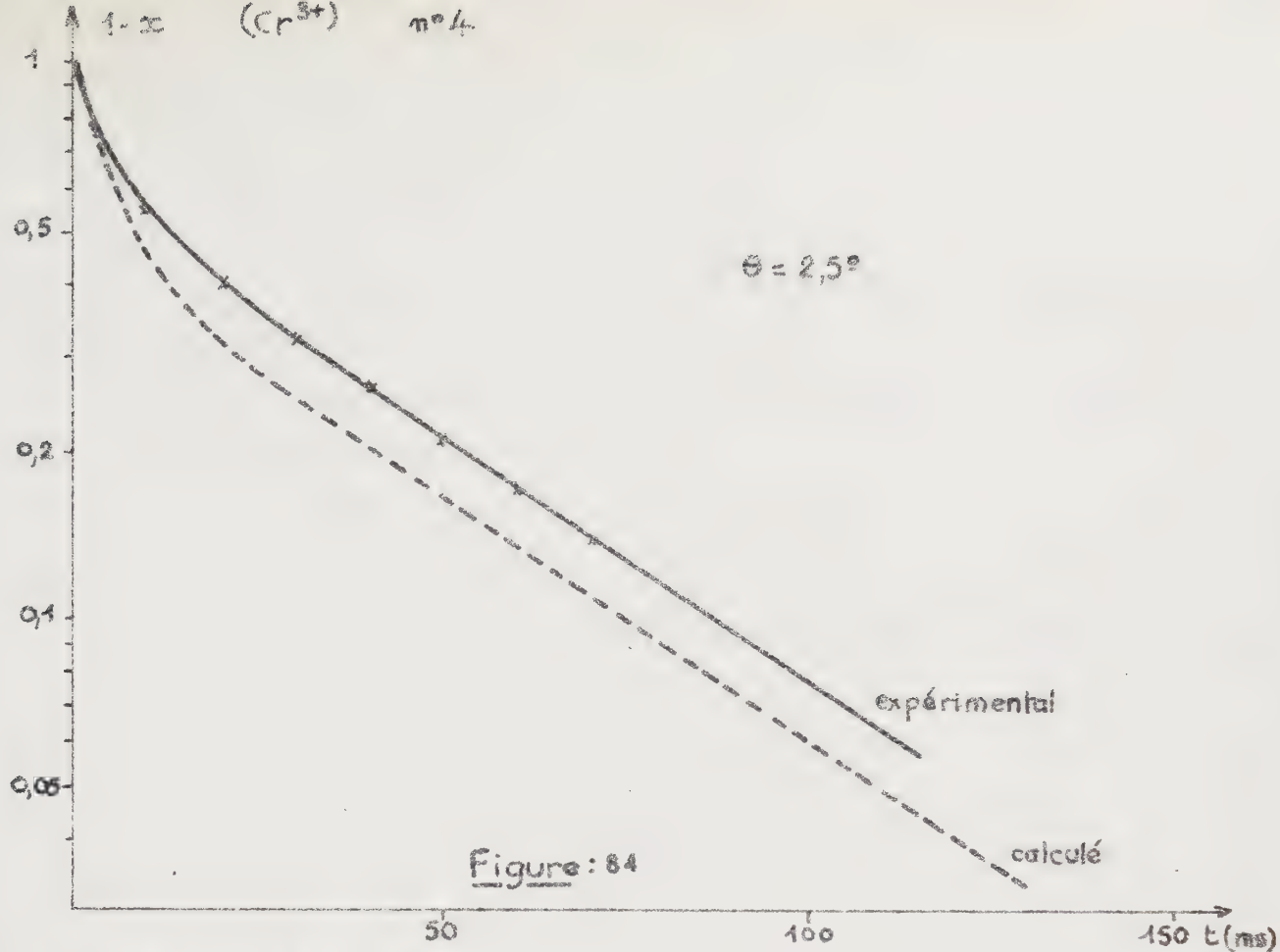


Figure: 81





- Relaxation de Fe^{3+} :

- - - - -

Un calcul analogue peut être effectué pour déterminer la forme des courbes de réapparition du signal de R.P.E. de l'ion Fe^{3+} .

Nous supposons de même que la relaxation de Fe^{3+} est observée après la saturation de la raie.

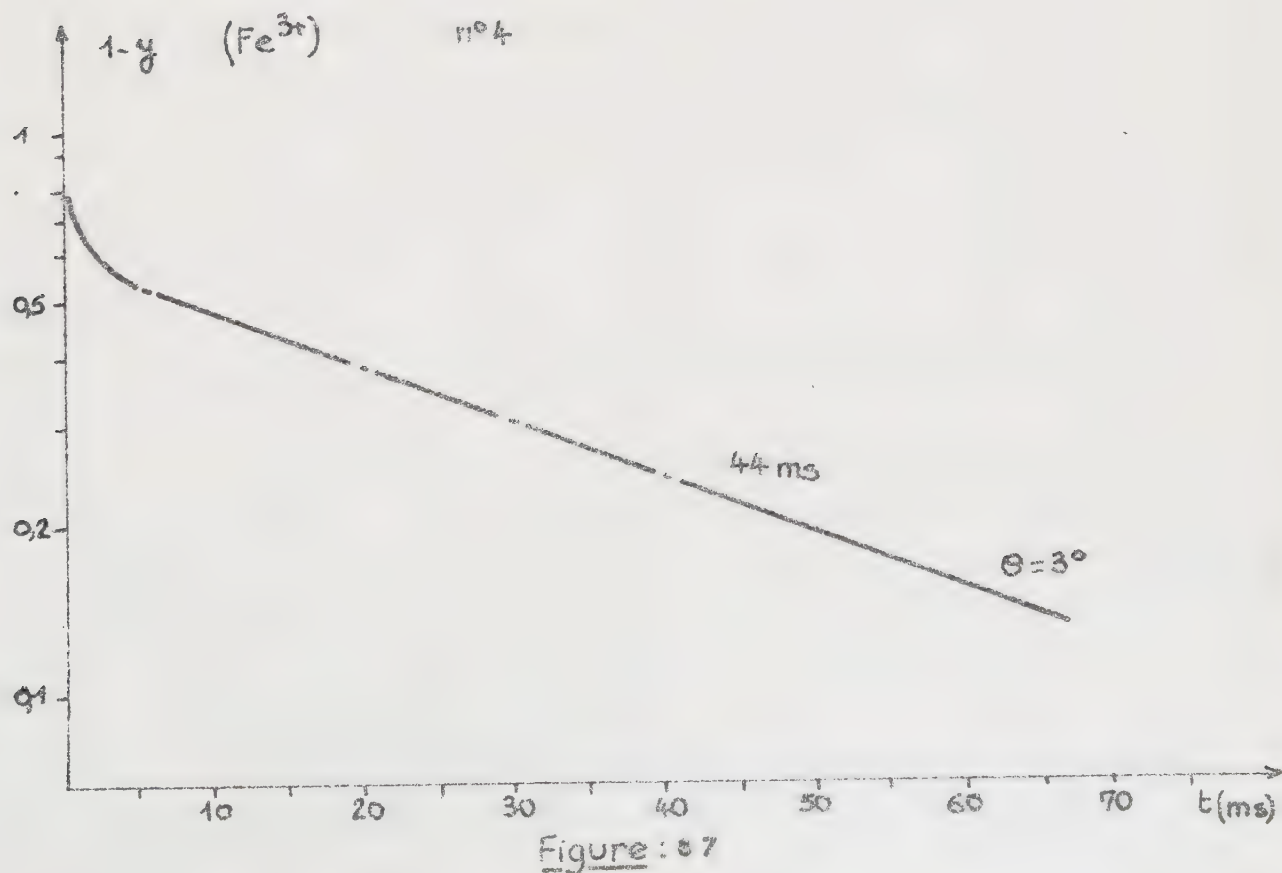
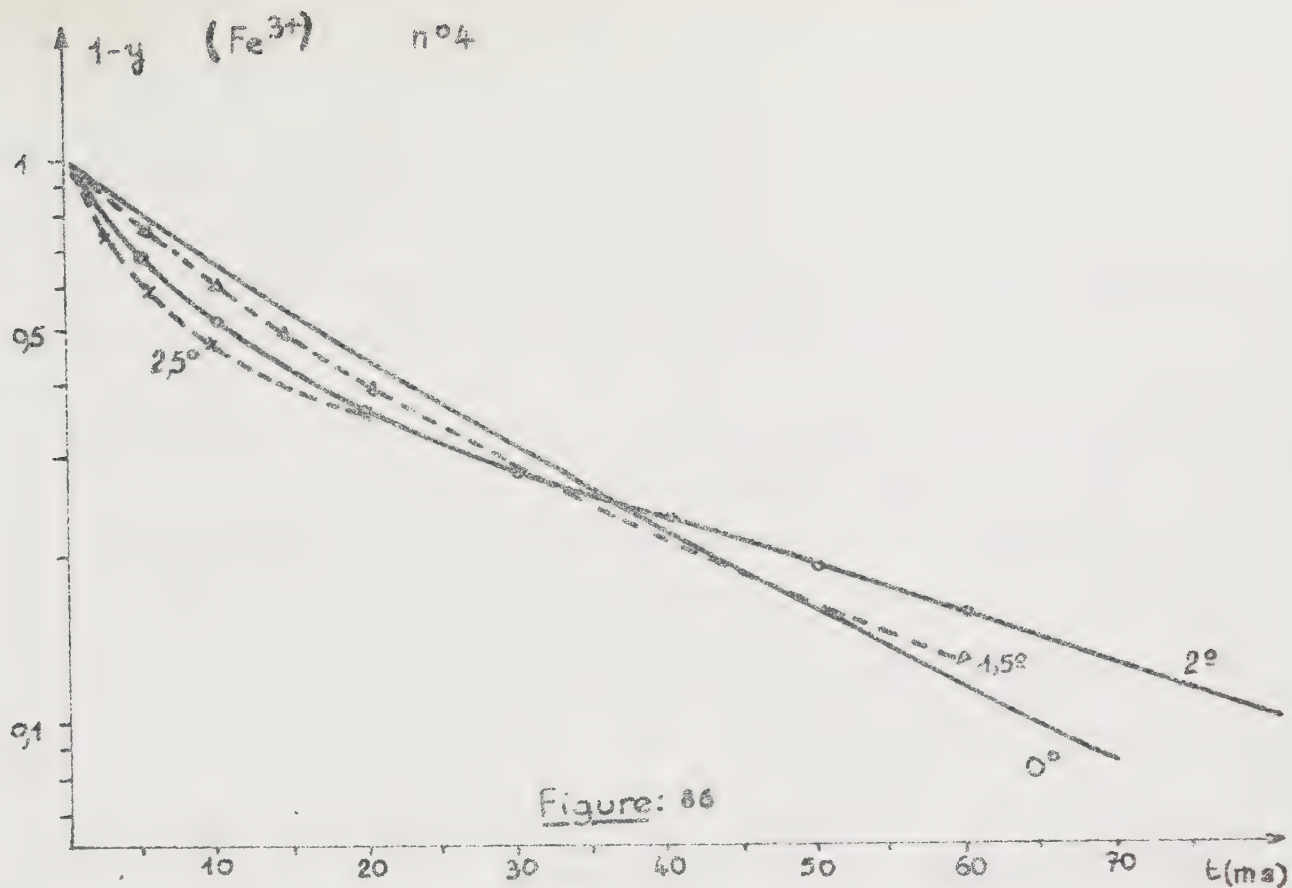
$$\text{Lorsque } t = 0 \quad a + b = 0$$

$$a' + b' = -1$$

Les amplitudes a' et b' sont données dans le tableau suivant :

θ	a'	b'
0°	- 0,91	- 0,09
1°	- 0,83	- 0,17
$1,5^\circ$	- 0,72	- 0,28
2°	- 0,51	- 0,49
$2,5^\circ$	- 0,47	- 0,53
3°	- 0,41	- 0,59

La figure 86 montre la variation de $1 - y$ avec le temps pour différentes valeurs de θ inférieures ou égales à $2,5^\circ$. Les courbes expérimentales ont la même allure : diminution de la constante de temps au début de la relaxation, et augmentation du temps le plus long quand θ passe de 0 à $2,5^\circ$. Mais, pour ce dernier temps, la valeur mesurée est inférieure à celle obtenue par le calcul au voisinage de $2,5^\circ$. Comme dans le cas de Cr^{3+} lorsque $\theta = 3^\circ$ (Figure : 87) on n'observe pas le temps le plus court.



Cas de l'échantillon numéro 2 :

Nous avons procédé aux mêmes calculs pour l'échantillon numéro 2. Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants :

θ	$(\alpha_-)^{-1}$	T_{CrFe}	$(\alpha_+)^{-1}$	$\frac{a'}{a}$	$\frac{b'}{b}$
0°	175	214	15,3	- 11,8	0,49
2°	165	161	13,5	- 10,0	0,56
$2,5^\circ$	144	78	8,4	- 7,9	0,72
3°	133	33	4,2	- 6,7	0,86

θ	a	b	a'	b'
0°	- 0,04	- 0,96	- 0,96	- 0,04
2°	- 0,05	- 0,95	- 0,95	- 0,05
$2,5^\circ$	- 0,08	- 0,92	- 0,92	- 0,08
3°	- 0,11	- 0,89	- 0,89	- 0,11

La fonction $1 - y(t)$ correspondante est tracée pour $\theta = 2,5^\circ$ et $\theta = 3^\circ$ (Figure : 88) . Nous observons expérimentalement, pour la relaxation de Fe^{3+} en ces orientations, une telle forme du signal. Un temps long apparaît, qui est de l'ordre de celui de Cr^{3+} pour la même valeur de θ et dont l'amplitude b' croît à mesure que θ tend vers $3,5^\circ$.

Cas de l'échantillon numéro 3 :

La figure 89 montre $1-y(t)$ pour l'échantillon n° 3 lorsque $\theta = 2^\circ$. Cette courbe a l'allure de celle observée expérimentalement pour Fe^{3+} .

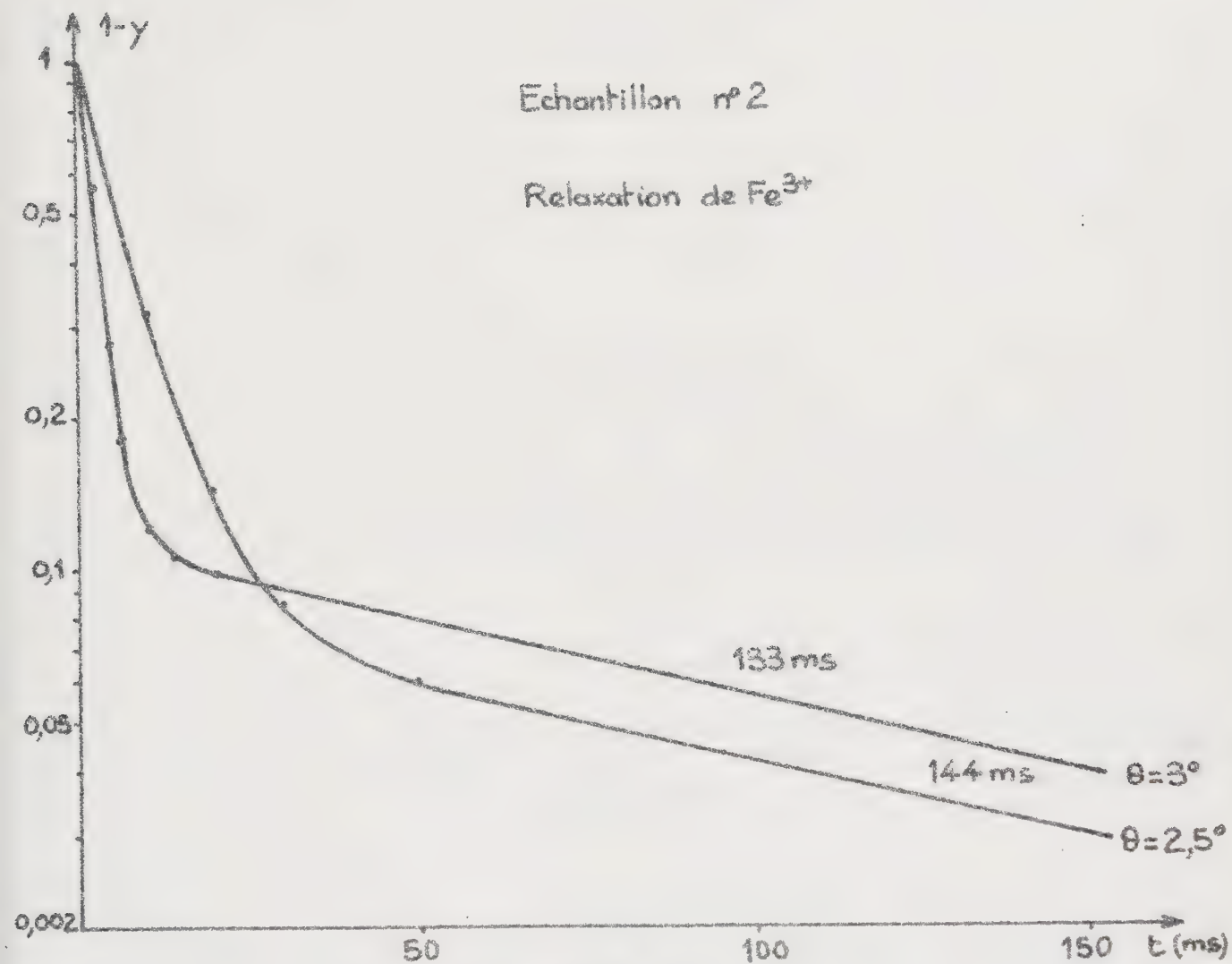


Figure : 88

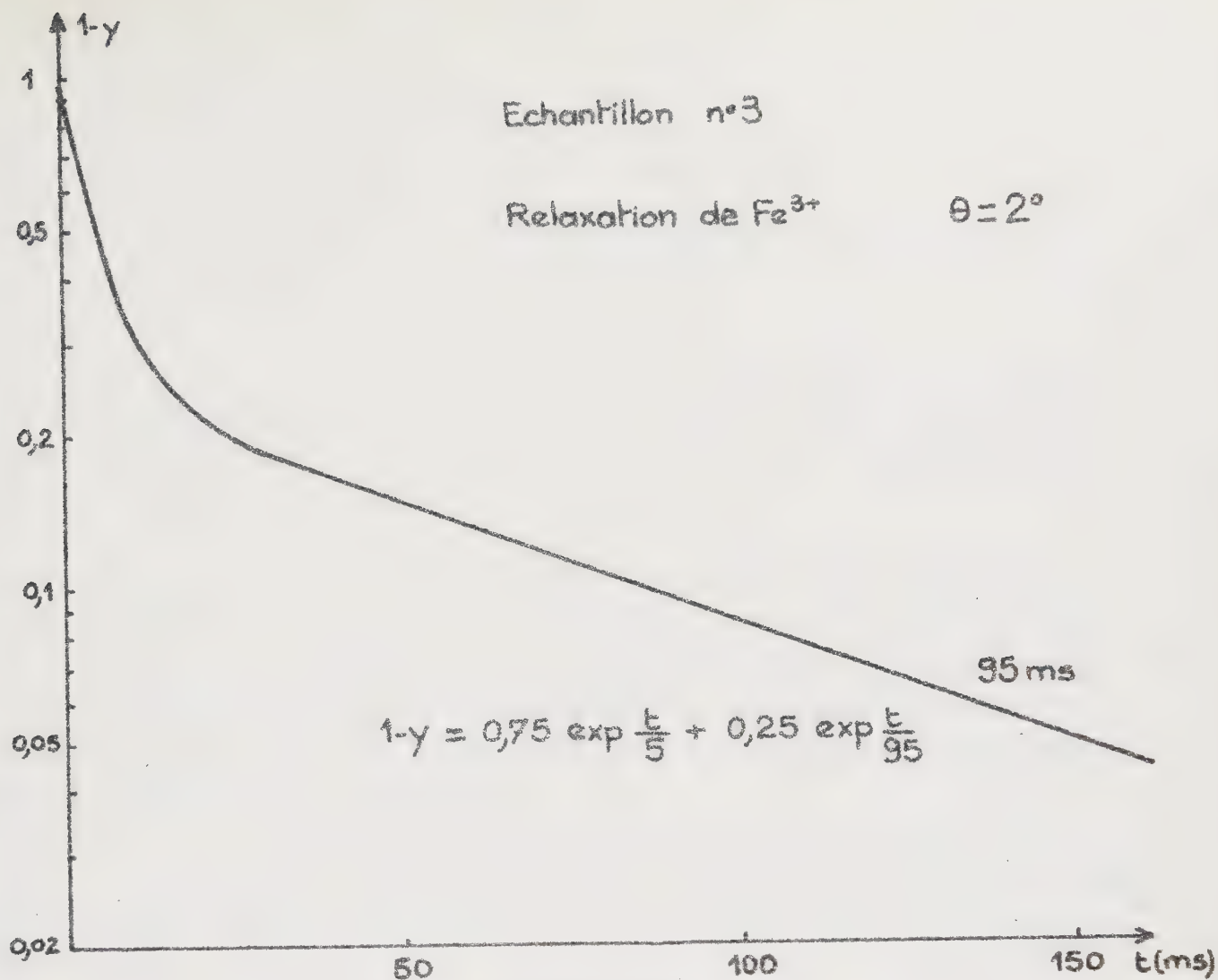


Figure : 89

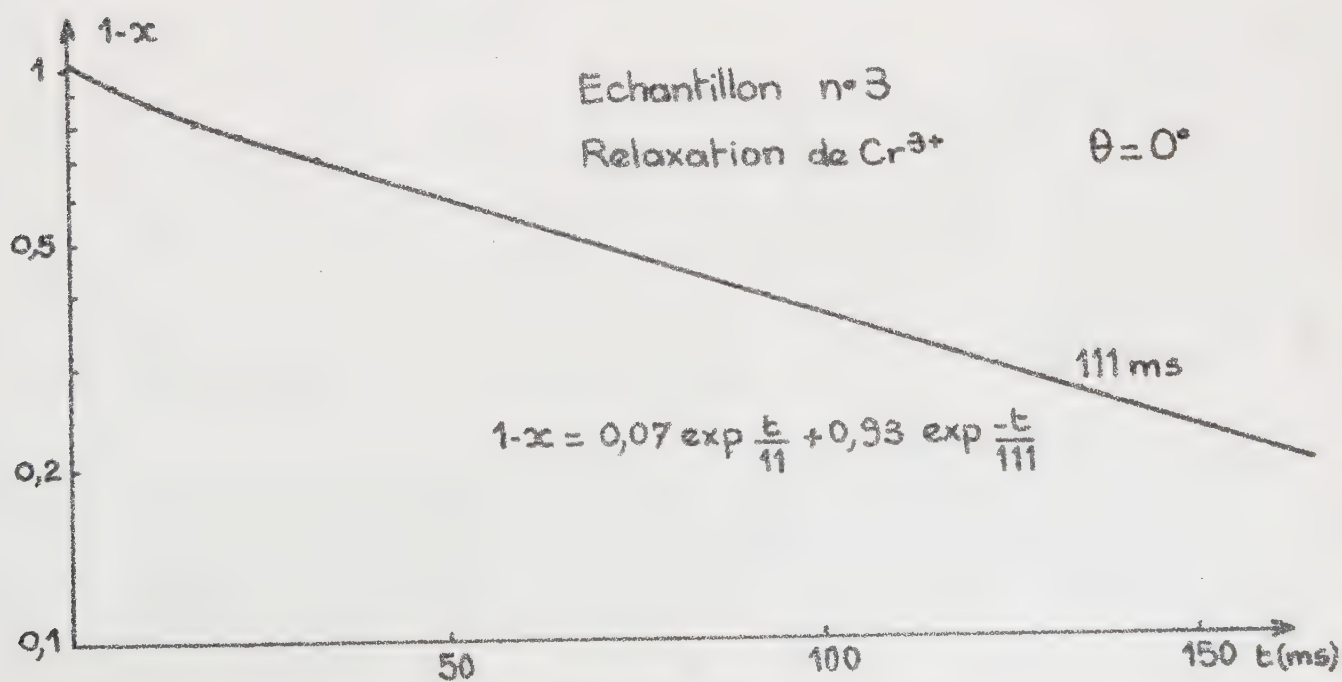


Figure : 90

Mais dans le cas des cristaux 2 et 3, dont la concentration en Cr^{3+} est supérieure à celle du numéro 4, les valeurs de a' , b' , a et b calculées, sont différentes de celles déterminées à partir des courbes expérimentales. L'amplitude $V_a(\alpha_-)^{-1}$ ^{correspondant} est supérieure à la valeur mesurée sur le signal de relaxation.

Une cause de cette divergence, peut être que les conditions initiales réelles sont différentes de celles que nous avons supposées. Elles le sont certainement à proximité du point de croisement, lorsque les deux raies empiètent l'une sur l'autre.

D'autre part, le nombre plus grand d'ions Cr^{3+} , augmente les possibilités de cross relaxation faisant intervenir les autres niveaux de Fe^{3+} , non considérés dans le modèle de Nisida. Ceci peut entraîner l'existence de processus supplémentaires, aussi importants que celui étudié, mettant en jeu plusieurs spins Cr^{3+} et Fe^{3+} , et donnant aussi des combinaisons d'exponentielles.

Dans le cas de l'échantillon numéro 3 par exemple, (Figure : 90) la courbe $1 - x$ (calculée pour Cr^{3+}) correspond à une amplitude de 0,93 pour le temps long, alors qu'expérimentalement nous trouvons seulement 0,4.

4. - Conclusion : =====

Dans les échantillons étudiés, la présence de l'ion Fe^{3+} provoque une diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} pour toutes les orientations du cristal par rapport au champ magnétique statique, sauf dans les régions de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} dans les cristaux de concentration en chrome égale environ à 200×10^{-6} . Dans ce cas, la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} est de l'ordre de grandeur des phénomènes provenant de la présence de Fe^{3+} .

Des minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} sont observés aux points de croisement des raies des deux ions. Au voisinage de ceux-ci, la relaxation de Fe^{3+} fait apparaître un temps long qui est de l'ordre de grandeur du temps de relaxation de Cr^{3+} .

Les lois de T_1 en fonction de la température, en T^{-n} avec $n \leq 1$, laissent supposer la participation de la cross relaxation de Cr^{3+} et Fe^{3+} au mécanisme de relaxation.

Le modèle de Schumacher - Nisida, conduisant à un signal de relaxation ayant la forme d'une somme de deux exponentielles dans le cas particulier envisagé, peut expliquer qualitativement l'allure des phénomènes observés, et quantitativement une partie des résultats expérimentaux.

L'accord n'est pas complet en raison des approximations faites. En effet, ces auteurs trouvent des équations ayant la même forme mais Schumacher qui tient compte de tous les niveaux suppose que les énergies sont très inférieures à kT_S et Nisida ne fait intervenir que les deux paires de niveaux entre lesquels ont lieu les transitions considérées pour chacun des ions.

Nous avons vu qu'une modification de la théorie de Schumacher consistant à tenir compte des termes en $-\frac{E}{kT_S}$ donne des résultats très compliqués difficiles à comparer avec les courbes expérimentales.

C H A P I T R E 3

RUBIS DOPES AU VANADIUM

Dans l'alumine dopée au vanadium, ce dernier peut être sous forme de V^{4+} , V^{3+} et V^{2+} , de configurations respectives : $3d^1$, $3d^2$ et $3d^3$. Le vanadium est constitué en grande partie (99,75 %) de V^{51} , de spin nucléaire $I = \frac{7}{2}$. Les spectres de R.P.E. correspondant aux différentes valences sont facilement reconnaissables. En général l'ion trivalent prédomine. Il en est ainsi pour les cristaux que nous avons fabriqués.

L'ion V^{4+} (89), de spin électronique $S = \frac{1}{2}$, donne à 300 °K un groupe isotrope de huit raies avec un facteur $g = 1,97$. Il peut exister en très petite quantité dans les échantillons.

L'ion V^{2+} (89), de spin $S = \frac{3}{2}$, isoélectrique de Cr^{3+} , est détecté dans le corindon après irradiation aux rayons X ou γ . La disposition des niveaux est la même que dans le cas de Cr^{3+} . $g = 1,98$, et l'écartement entre les deux doublets de spin à champ nul est égal à 9,8 GHz.

1. - R.P.E. et relaxation de l'ion V^{3+} seul :

a) Hamiltonien de spin et niveaux d'énergie de l'ion V^{3+}

dans l'alumine :

Il existe plusieurs publications relatives à la R.P.E. de V^{3+} dans le corindon (89 - 93).

L'état fondamental de l'ion V^{3+} est un état ^3F de spin 1.

La partie cubique du champ cristallin décompose le niveau orbital, sept fois dégénéré, en un singulet et deux triplets, le plus bas étant un triplet.

Le champ trigonal sépare ce dernier en un doublet (le plus haut) et un singulet orbital. Celui-ci est divisé en un doublet et un singulet de spin par le couplage spin-orbite. Le niveau le plus bas est le singulet, et leur distance est égale à 7 cm^{-1} . (Figure : 91)

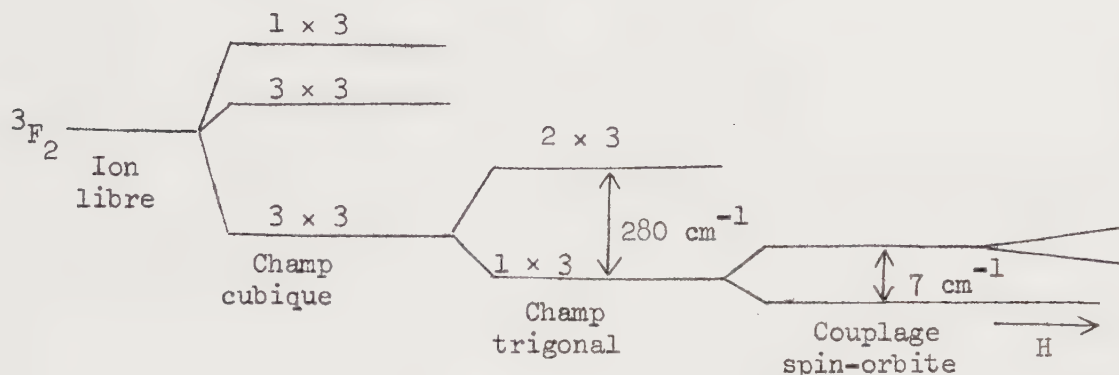


Figure : 91

En bande X, on ne peut donc observer qu'une transition correspondant à $\Delta m_s = 2$ entre les niveaux de spin ± 1 . Le signal de R.P.E. est maximal quand le champ hyperfréquence est parallèle au champ magnétique statique. La raie est constituée de huit composantes hyperfines. Elle ne peut être détectée qu'aux températures de l'hélium liquide. La population des niveaux ± 1 décroît lorsque la température diminue, aussi l'intensité des raies devient-elle de plus en plus faible. Leurs largeurs ne varient pas entre 1,6 et 4,2 °K; il n'y a donc pas d'élargissement dû à la relaxation spin-réseau.

L'hamiltonien de spin a la forme suivante :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D(S_z^2 - \frac{2}{3}) + E(S_x^2 - S_y^2) + A I_z S_z + B(I_x S_x + I_y S_y)$$

Les valeurs des constantes sont données par Zverev et Prokhorov (91) (92):

$$D = (7,0 \pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$$

$$E \approx 0$$

$$|A| = (0,950 \pm 0,005) 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \approx |B|$$

$$g_{\parallel} = 1,915 \pm 0,002$$

$$g_{\perp} = 1,63 \pm 0,05$$

Les niveaux d'énergie, lorsque le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire à l'axe, sont représentés sur la figure 91 (bis).

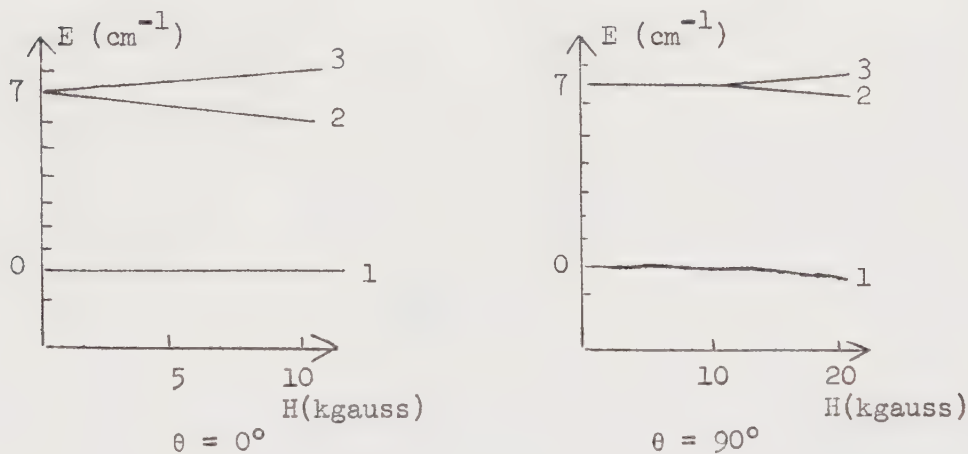


Figure : 91 (bis)

b) Diagramme des raies :

Le champ magnétique correspondant au centre des raies varie en $(\cos \theta)^{-1}$ (Figure : 92) .

La distance entre les composantes hyperfines ainsi que leurs largeurs augmentent lorsque θ croît.

Nous avons tracé les courbes du champ de résonance en fonction de l'orientation des huit transitions, pour les valeurs de θ comprises entre 0° et 60° , à 9300 MHz. (Figure : 94) .

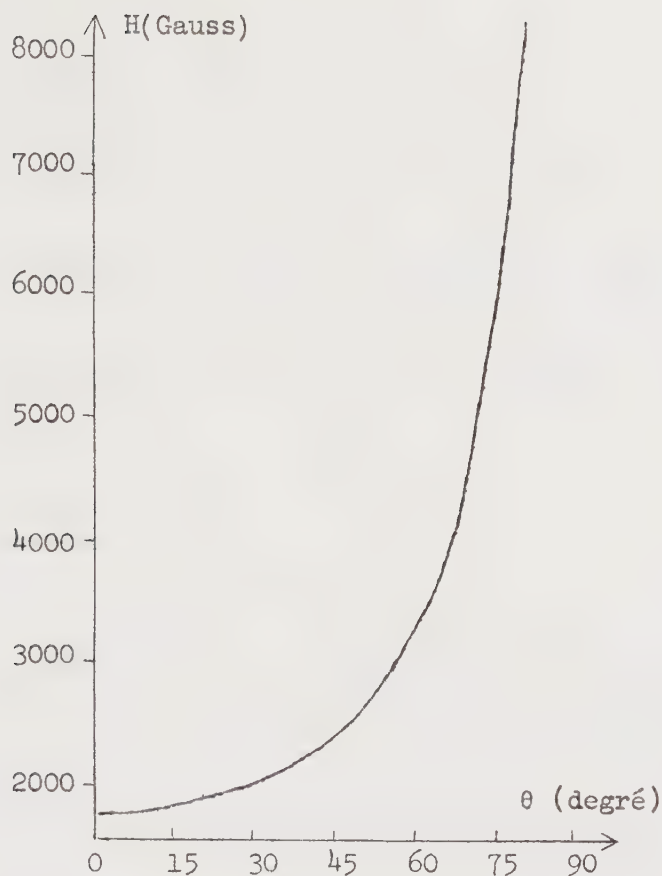


Figure : 92

c) Temps de relaxation de V^{3+} dans l'alumine à 9300 MHz :

Les renseignements trouvés dans la littérature sont très peu abondants sur ce sujet.

Les auteurs n'observent pas d'effet de saturation pour des puissances de l'ordre de 50 mW à 4,2 °K et estiment que le temps de relaxation doit être très court.

Zverev, Prokhorov et Shevchenko ⁽⁸⁰⁾ ont réussi à le mesurer à 50 % près, par la méthode de saturation par impulsions, à 4,2 °K, dans le cas d'un cristal de concentration en vanadium égale à 1000×10^{-6} .

Pour l'une des composantes hyperfines de la raie 2 - 3 :
à 9400 MHz, ils trouvent $T_1 = 50 \mu s$ lorsque $\theta = 0^\circ$ (à 36 GHz, ils obtiennent $80 \pm 10 \mu s$, la précision est meilleure dans ce cas).

Aux températures de l'hélium liquide, le temps de relaxation de la transition 2 - 3 considérée est indépendant de la température ⁽⁹⁴⁾.

En effet, D étant très supérieur à kT, on a :

$$E_2 - E_1 \gg kT$$

D'autre part :

$$E_3 - E_2 \ll kT \quad (E_3 > E_2 > E_1)$$

Dans ces conditions, les probabilités des transitions de relaxation entre les niveaux 2 et 3, w_{23} et w_{32} , sont beaucoup plus faibles que celles relatives aux deux couples de niveaux 1 - 2 et 1 - 3 : w_{12} , w_{21} , w_{13} et w_{31} . L'équilibre thermique entre 2 et 3 s'établit donc par le niveau 1.

Si l'on néglige w_{23} et w_{32} devant w_{12} , w_{21} , w_{13} et w_{31} on a :

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 w_{31} + n_1 w_{13}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 w_{21} + n_1 w_{12}$$

La solution de ce système est de la forme :

$$n_3 - n_2 = A \exp(-\alpha_+ t) + B \exp(-\alpha_- t) + (n_3 - n_2)_0$$

avec :

$$\alpha_{\pm} = \frac{1}{2} \left[(w_{31} + w_{13} + w_{21} + w_{12}) \pm \sqrt{(w_{31} + w_{13} - w_{21} - w_{12})^2 + 4w_{12}w_{13}} \right]$$

On a :

$$w_{13} = w_{31} \exp\left(-\frac{h\nu_{31}}{kT}\right) \text{ et } w_{12} = w_{21} \exp\left(-\frac{h\nu_{21}}{kT}\right)$$

Si l'on suppose :

$$w_{31} + w_{13} = w_{12} + w_{21} ,$$

on trouve :

$$A \approx 0 \text{ puisque } h\nu_{21} \gg kT$$

Donc :

$$n_3 - n_2 = B \exp(-\alpha_- t) + (n_3 - n_2)_0$$

Dans ces conditions, le temps de relaxation pour la transition (2-3) peut s'écrire :

$$T_1 = \frac{1}{\alpha_-} \approx \frac{1}{w_{31}}$$

La dépendance de la relaxation spin-réseau avec la température est donc très faible.

2.-Relaxation de Cr^{3+} en présence de V^{3+} :

=====

a) Concentrations des échantillons étudiés :

Ils sont classés en quatre groupes suivant la concentration en chrome.

Pour le groupe I $c_{\text{Cr}} \approx 40 \times 10^{-6}$

Pour le groupe II $c_{\text{Cr}} \approx 110 \times 10^{-6}$

Pour le groupe III $c_{\text{Cr}} \approx 200 \times 10^{-6}$

Pour le groupe IV $c_{\text{Cr}} \approx 400 \times 10^{-6}$

Les concentrations en vanadium varient de 70×10^{-6} à 2450×10^{-6} .

Echantillon n°	Concentration de Cr^{3+}	Concentration de V^{3+}
(I 1) $(54 \frac{1}{8} 1,2)$	47×10^{-6}	245×10^{-6}
(I 2) $(54 \frac{1}{8} 10,5)$	38 "	2450 "
(II 1) $(54 \frac{1}{4} 0,5)$	108 "	70 "
(II 2) $(54 \frac{1}{4} 1)$	115 "	210 "
(III 1) $(54 \frac{1}{2} 0,25)$	230 "	70 "
(III 2) $(54 \frac{1}{2} 0,5)$	240 "	190 "
(III 3) $(54 \frac{1}{2} 1)$	160 "	230 "
(III 4) $(54 \frac{1}{2} 2,5)$	200 "	375 "
(III 5) $(54 \frac{1}{2} 5)$	200 "	800 "
(IV 1) $(54 1)$	400 "	140 "

b) Largeur de raie de Cr^{3+} :

La présence du vanadium, comme celle du fer, provoque un élargissement des raies (1 - 3) de Cr^{3+} , sauf dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort, lorsque $\theta = 0^\circ$.

La figure 93 permet de comparer la largeur de la transition (1 - 3) champ faible, quand θ est compris entre 0° et 20° , dans le rubis pur ($c_{Cr} = 250 \times 10^{-6}$) et dans l'échantillon III 5.

c) Détermination des conditions pour lesquelles les fréquences des transitions des deux ions sont égales :

On peut voir sur la figure 94 les intersections des raies de Cr^{3+} et V^{3+} étudiées. Les huit composantes hyperfines de V^{3+} coupent les raies (1 - 3) de Cr^{3+} pour des valeurs de θ comprises entre 26° et 30° .

Il existe aussi huit points de croisement avec la transition (1 - 2) de Cr^{3+} entre 39° et 52° . Il en serait de même pour la transition (2 - 3) champ fort au voisinage de 60° .

d) Variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec l'orientation . Minimums aux points de croisement avec V^{3+} :

- Transition (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} :

- - - - -

Les figures 95 et 96 montrent les résultats obtenus pour les cristaux I1 et I2 . Nous observons toujours une diminution considérable de T_1 pour toutes les orientations. Par exemple, lorsque $\theta = 0^\circ$, $T_1 = 40$ ms pour l'échantillon I1 et $T_1 = 4,3$ ms pour l'échantillon I2. Ils ont sensiblement la même concentration de chrome, mais le deuxième contient dix fois plus de vanadium. Nous savons que le rubis pur donne : $T_1 = 300$ ms.

Aux points de croisement avec les raies de V^{3+} , soit pour $\theta \approx 26^\circ$ et $\theta \approx 27^\circ$, la courbe présente des minimums très accentués de l'ordre de 7 ms pour le rubis I1. Dans le cas du cristal très concentré en vanadium, I2, la valeur de T_1 diminue de façon beaucoup plus régulière entre 0° et 26° . Le temps de relaxation à 26° est 0,4 ms. Le cristal contient très peu de chrome et la raie du chrome devient plus large et moins intense, ce qui rend difficile les mesures dans cette région.

Largeur de la raie (1-3) champ faible de Cr^{3+} (Gauss)

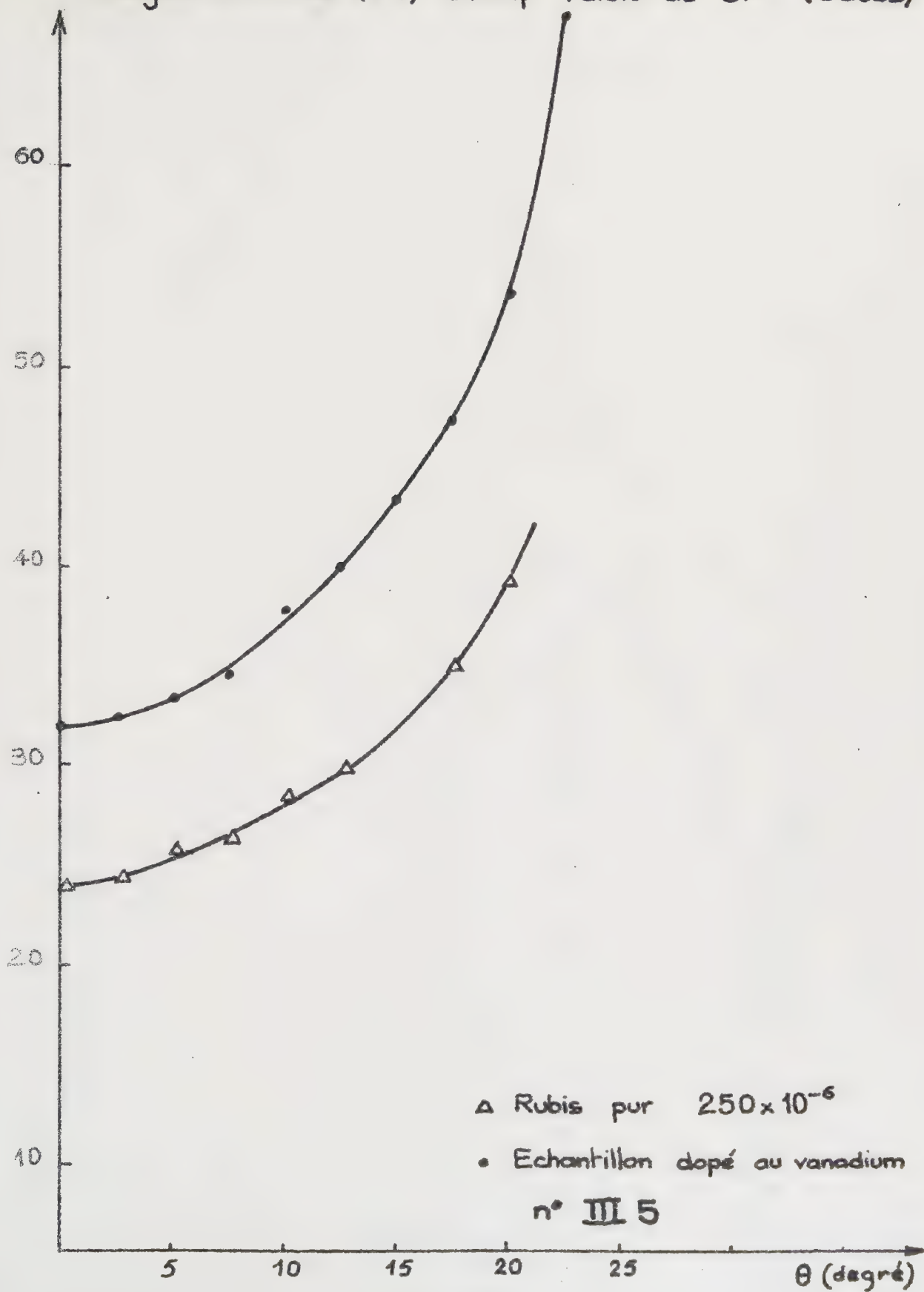


Figure: 93

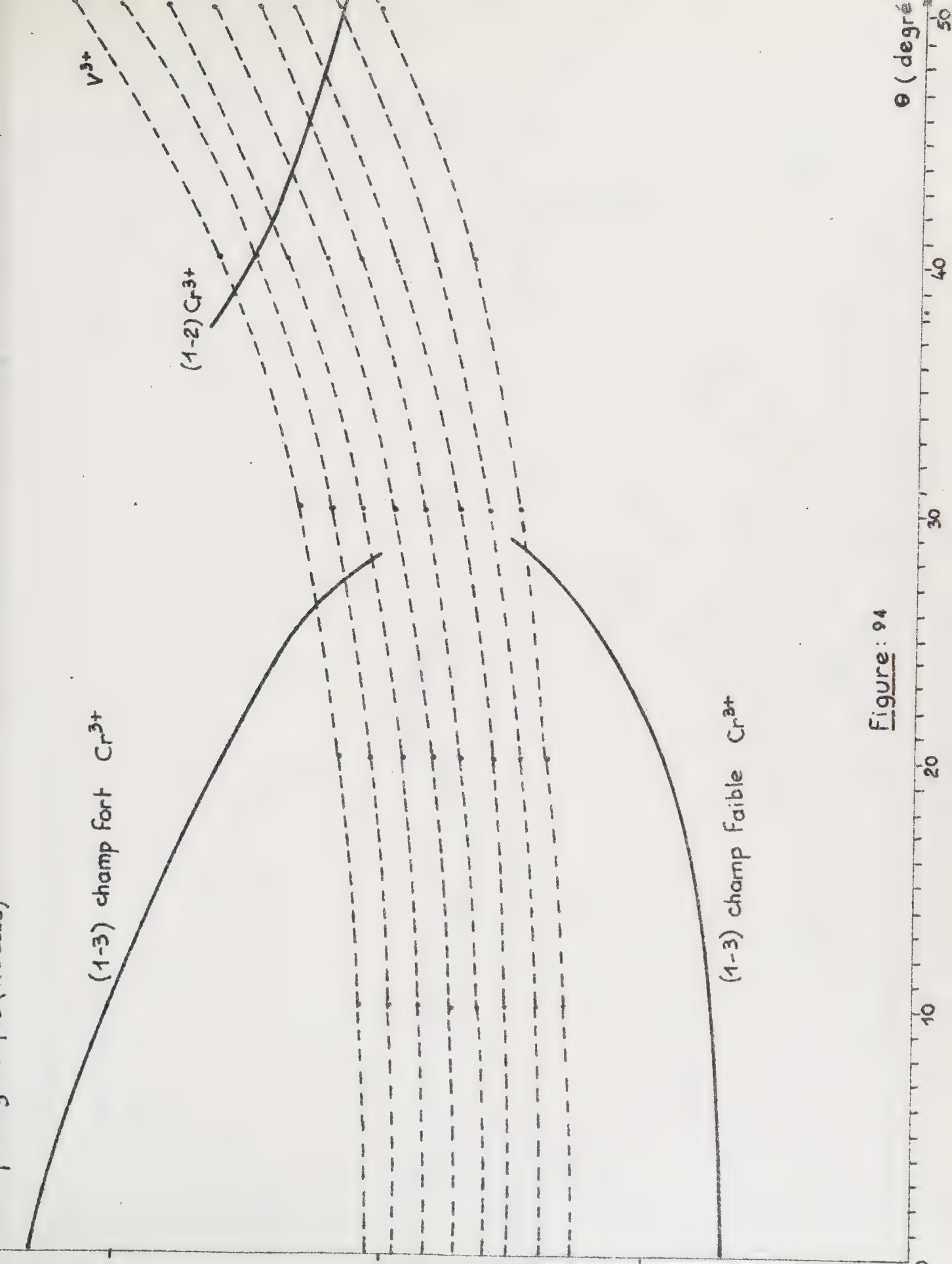


Figure: 94

Transition (1-3) champ fort de Cr^{3+}

Rubis dopé au vanadium : I 1

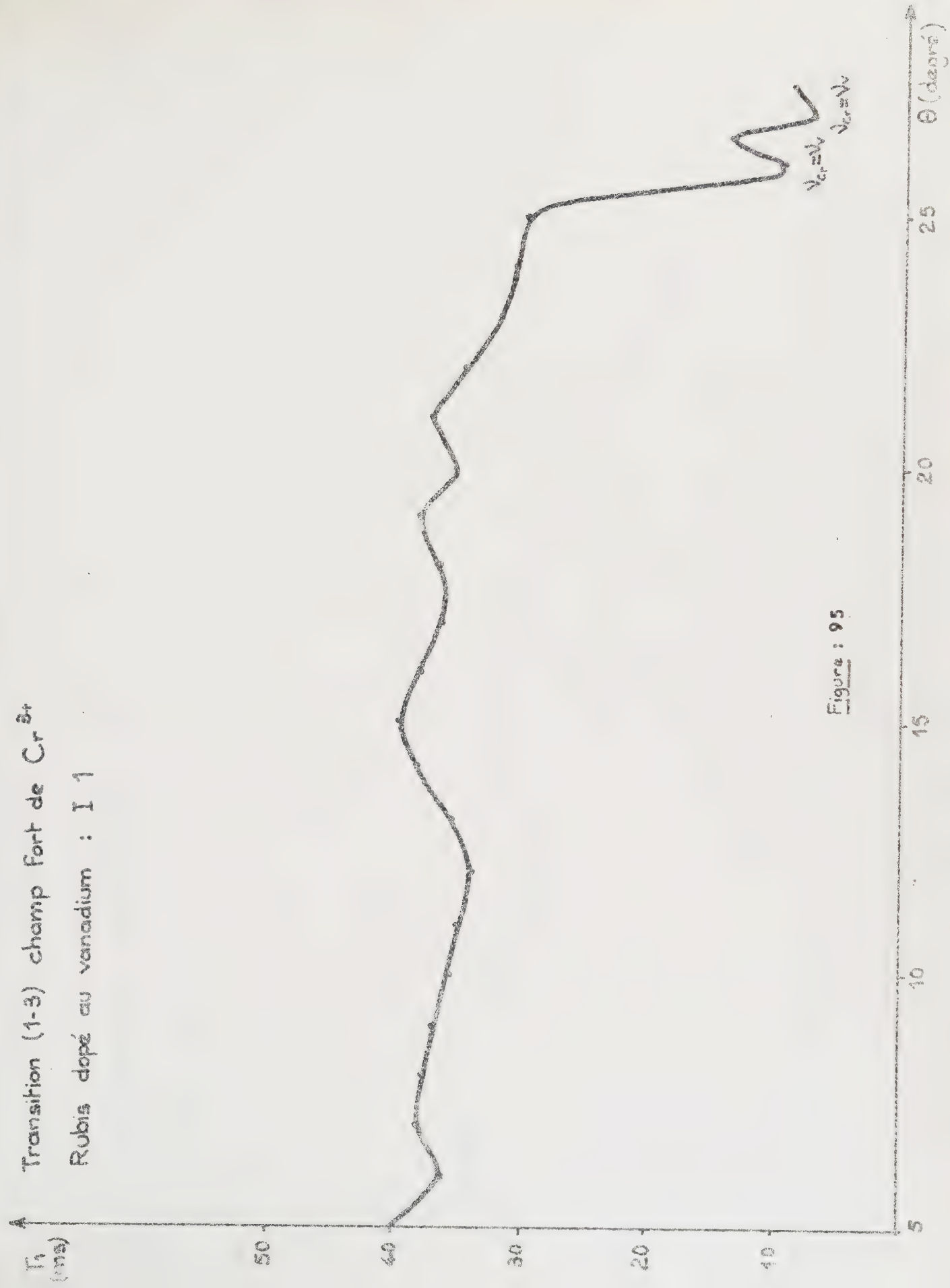


Figure : 95

Transition (1-3) champ fort de Cr^{3+}
 Rubis dopé au vanadium : I 2

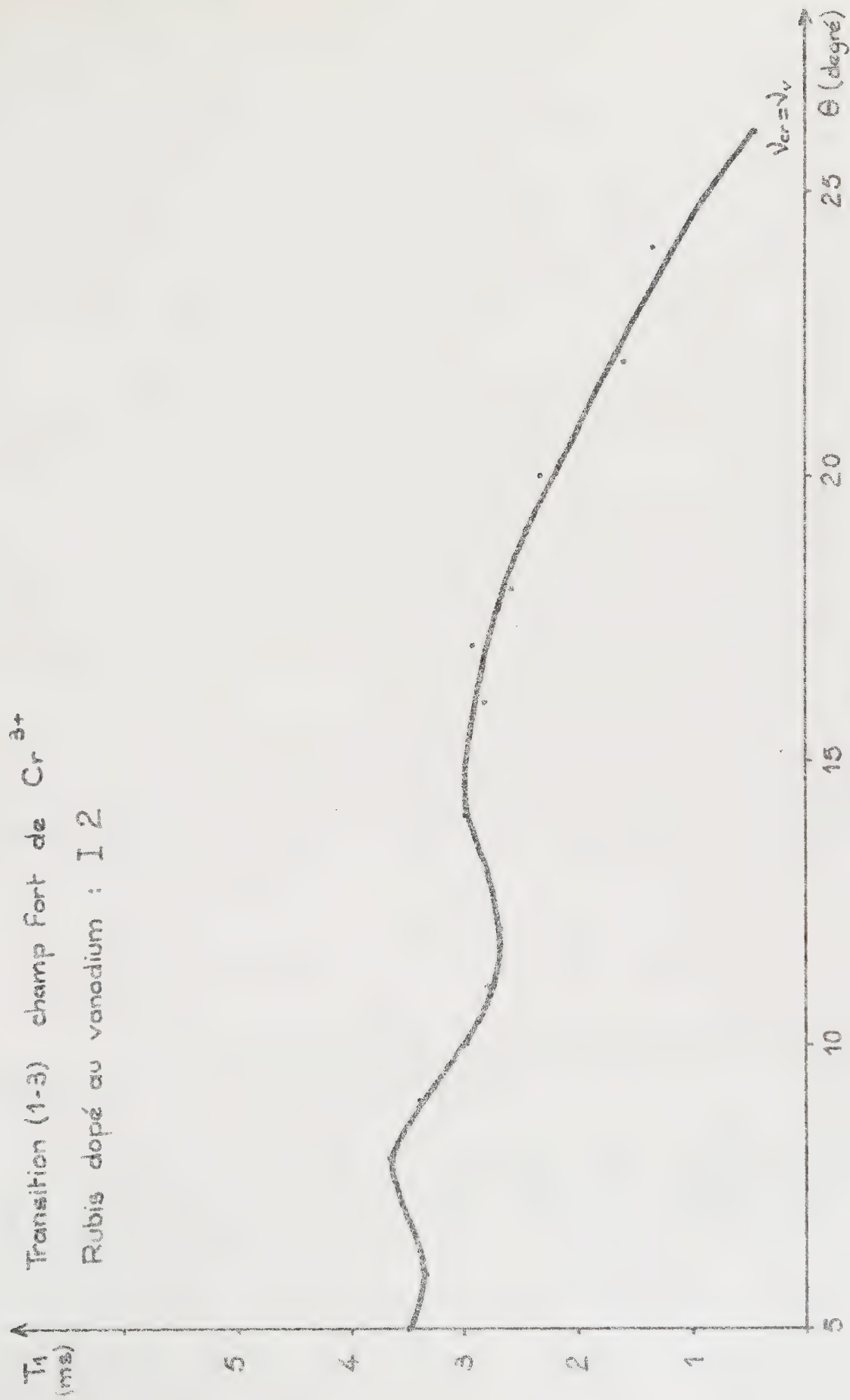


Figure: 96

- Transition (1 - 2) de Cr^{3+} :

- - - - -

Pour la transition (1 - 3), lorsque la valeur de θ devient supérieure à 27° , la pente de la courbe du champ de résonance en fonction de θ augmente rapidement. Il n'est pas possible de détecter tous les points de croisement.

Mais, dans le cas de la raie (1 - 2), nous observons très nettement les huit minimums correspondant à ses intersections avec les huit composantes hyperfines de l'ion V^{3+} (95).

Les signaux de relaxation présentent souvent deux constantes de temps très voisines et quelquefois une seule. Les figures 97 à 102 montrent les résultats obtenus pour une partie des échantillons. Les mesures de T_1 sont effectuées tous les demi-degrés dans la région d'intersection des raies des deux ions.

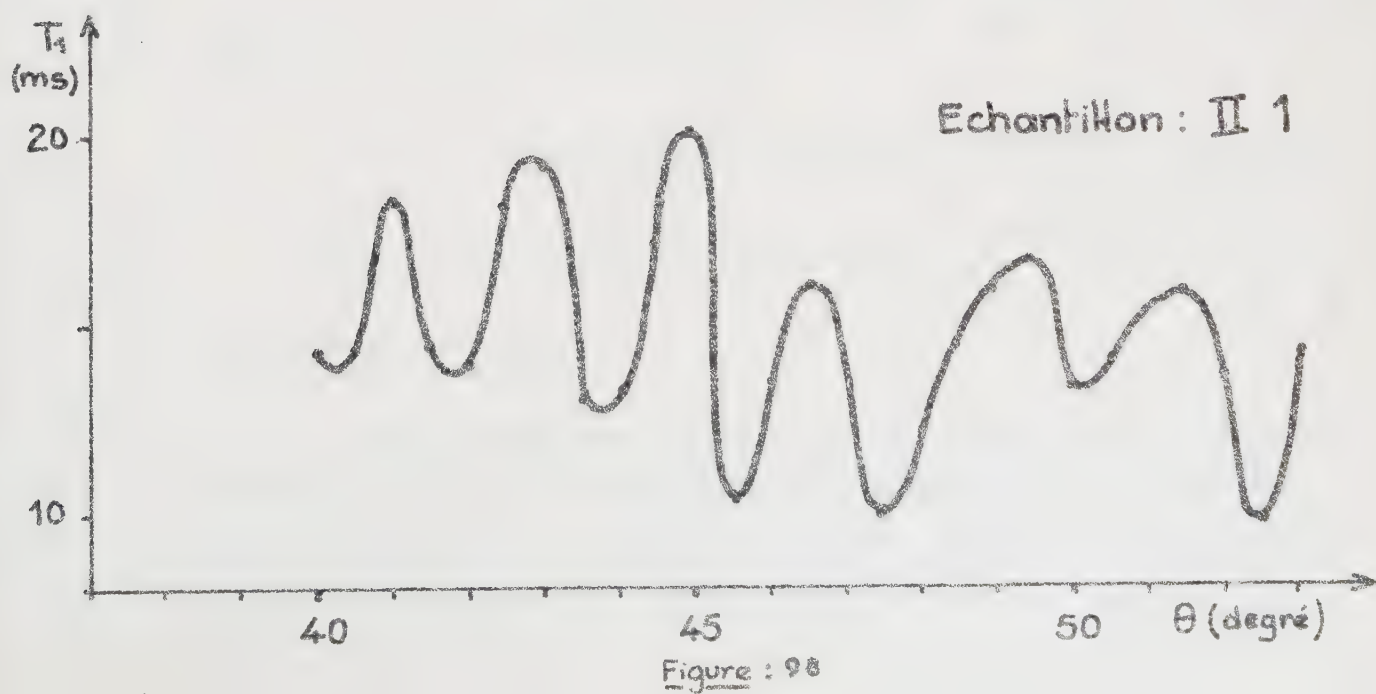
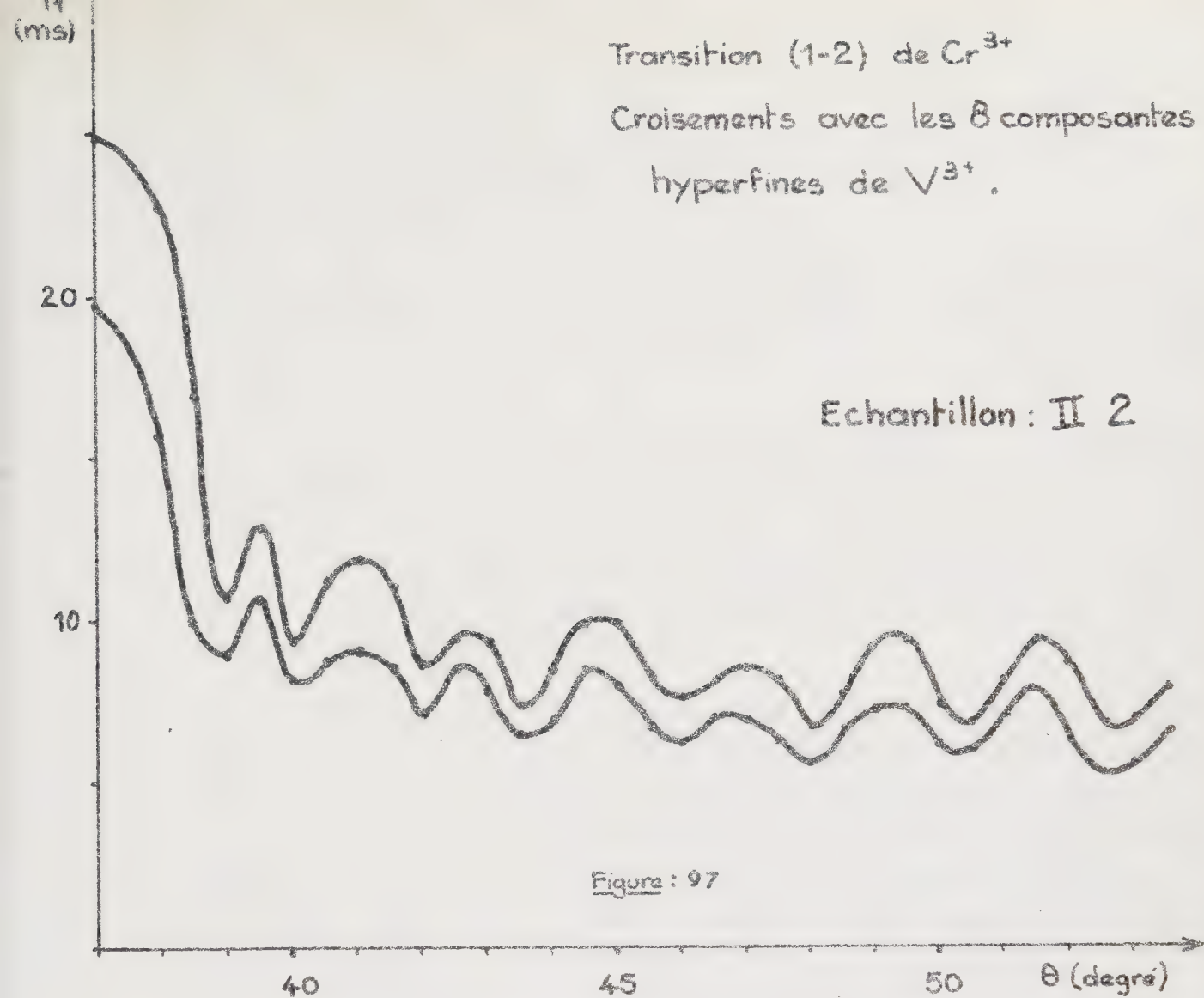
Les croisements se produisent environ tous les 2° entre $38,5^\circ$ et $52,5^\circ$. Dans ce domaine d'orientation, il existe, pour les rubis les plus concentrés en chrome, des variations supplémentaires de la relaxation dues à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , dont nous avons déjà parlé dans la deuxième partie :

$$\text{lorsque } \theta = 39^\circ, \quad 2\nu_{12} = \nu_{24}$$

$$\text{lorsque } \theta = 47^\circ, \quad \nu_{12} = 2\nu_{23}$$

Aussitôt après le huitième point de croisement avec V^{3+} , les raies (1 - 2) et (3 - 4) de Cr^{3+} se coupent.

Les rubis n° II 2 et II 1, de concentrations en chrome sensiblement égales à 110×10^{-6} , présentent des minimums particulièrement nets, et peu perturbés par la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} (Figures : 97 et 98).



Ces minimums sont plus accentués et leurs valeurs sont supérieures pour le cristal ayant la plus faible concentration en vanadium (70×10^{-6}).

Dans le cas du cristal numéro III 3, contenant plus de chrome mais ayant approximativement le même pourcentage de vanadium que le numéro II 2, ils ont sensiblement la même grandeur mais sont un peu moins prononcés. (Figure : 99).

Ils existent toujours, bien que plus faibles (1, 7 ms) pour l'échantillon numéro III 4, plus riche en vanadium (Figure : 101).

Pour un rubis de concentration en chrome égale à 400×10^{-6} (Figure : 100) la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} déforme la courbe et les minimums sont moins évidents.

La figure 102 montre la variation du temps de relaxation pour des valeurs de θ comprises entre 40° et 90° dans le cas du rubis II 2. Certains maximums ou minimums correspondent aux points de croisement de la transition (1 - 2) avec deux autres raies de Cr^{3+} ou à la cross relaxation harmonique à trois spins de Cr^{3+} . La valeur de T_1 (constante de temps la plus longue mesurée sur la courbe de réapparition du signal) en un minimum est de 7 ms alors que pour $\theta = 90^\circ$ $T_1 = 31$ ms.

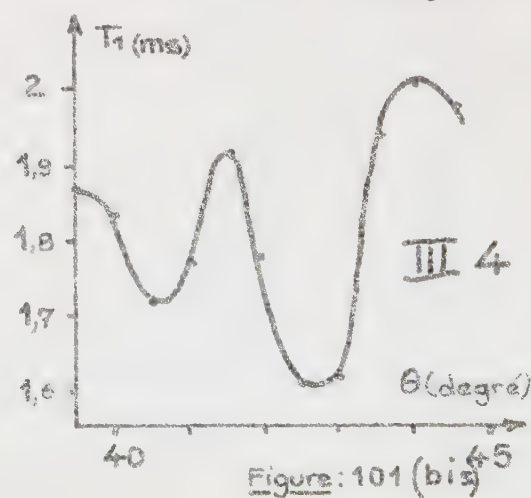
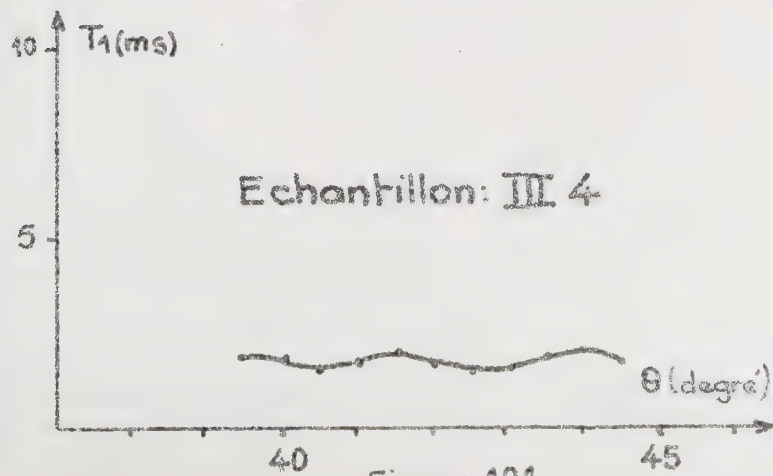
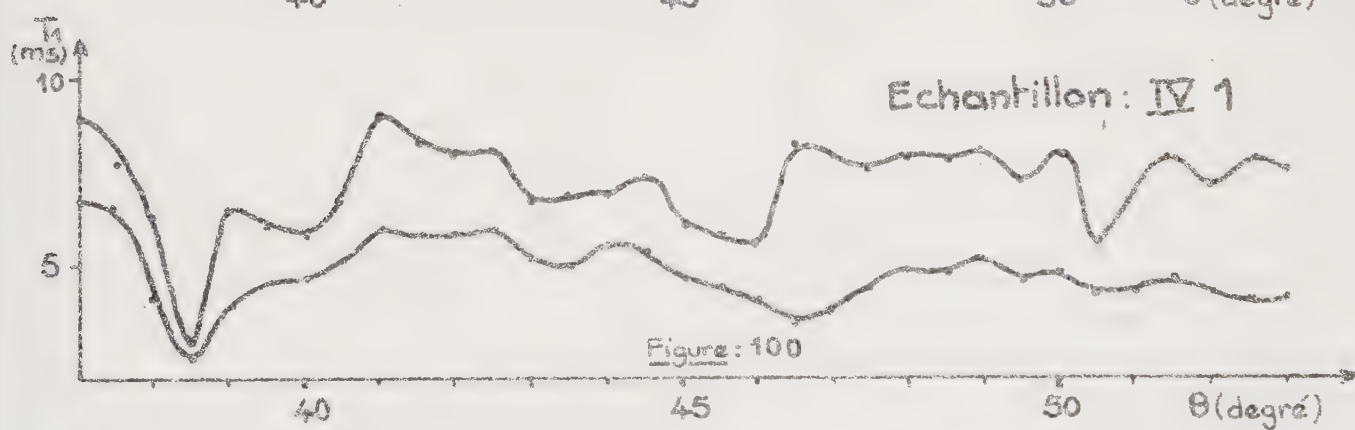
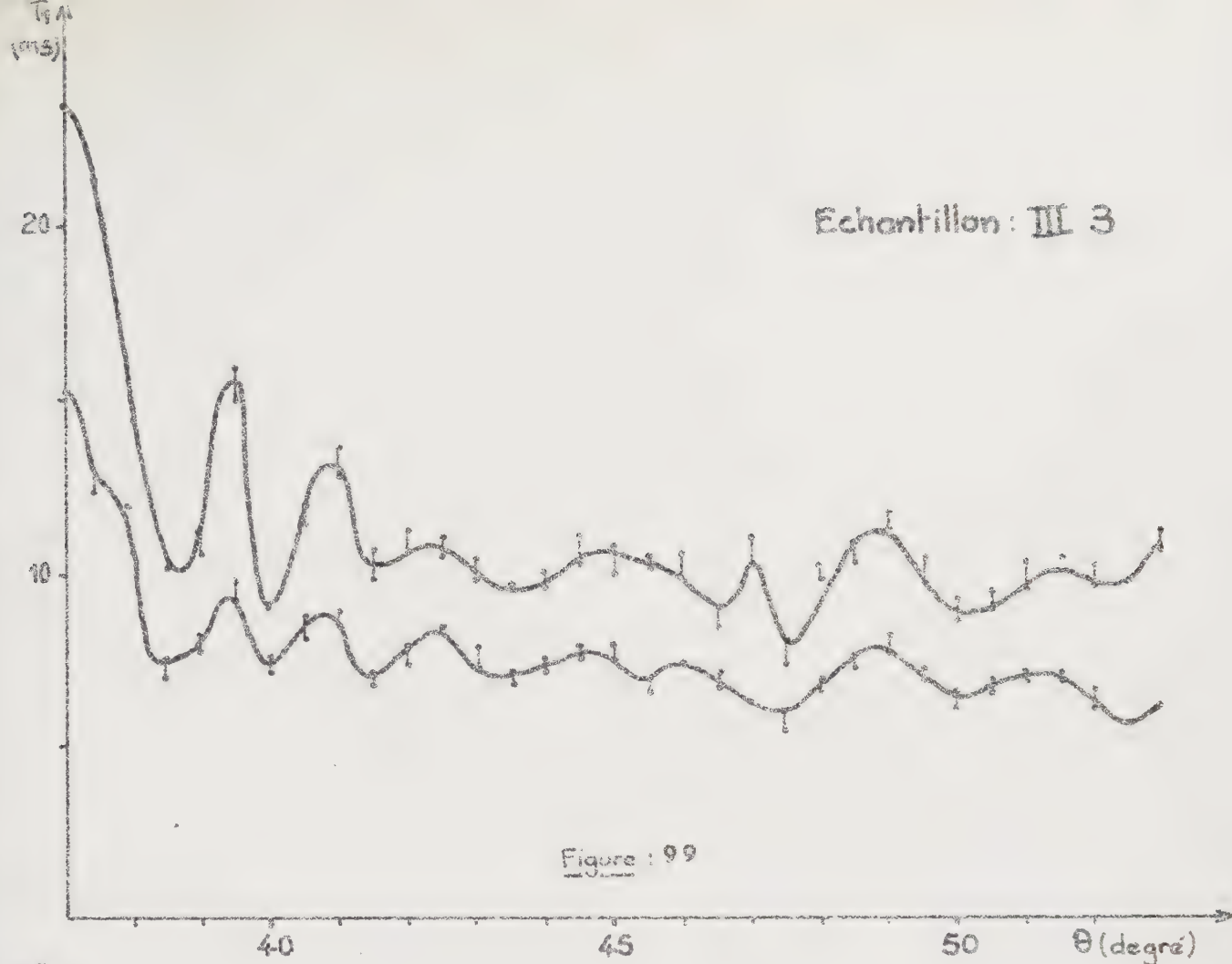
Zverev, Prokhorov et Shevchenko ⁽⁸⁰⁾ n'observent pas de variation de T_1 aux points de croisement de Cr^{3+} et V^{3+} mais ils ont étudié un seul échantillon très concentré en V^{3+} .

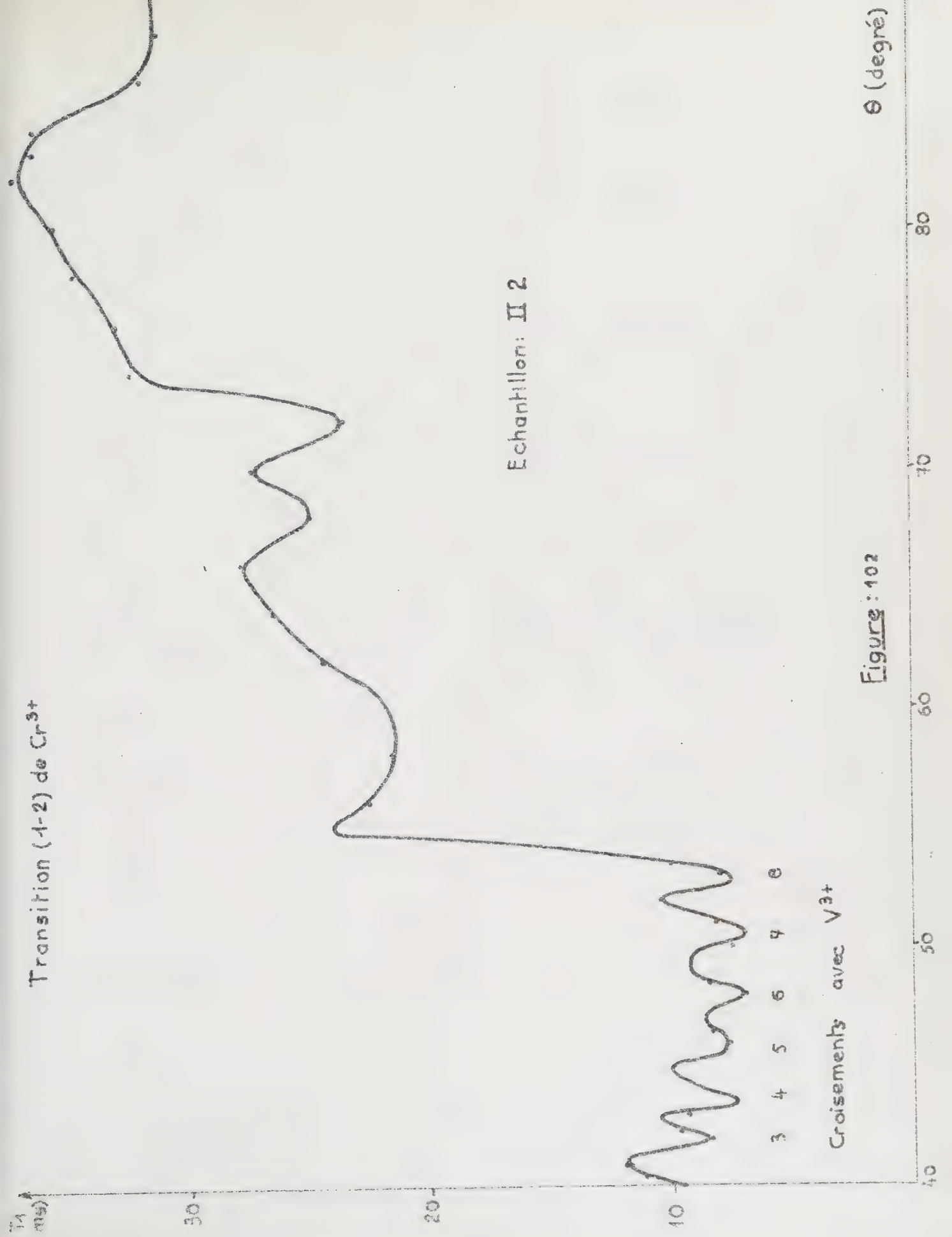
e) Variation de la relaxation de Cr^{3+} avec la température :

- Etude en un point de croisement de Cr^{3+} et V^{3+} pour la raie (1 - 2)

au voisinage de $\theta = 40^\circ$:

Dans pratiquement tous les cas, une grande partie de la courbe de variation du temps de relaxation avec la température est en $\exp \frac{10}{T}$ (soit $\exp \frac{\Delta}{kT}$ avec $\Delta = 7 \text{ cm}^{-1}$). La figure 103 représente ce résultat pour les échantillons II 1, II 2, III 4, et III 5.





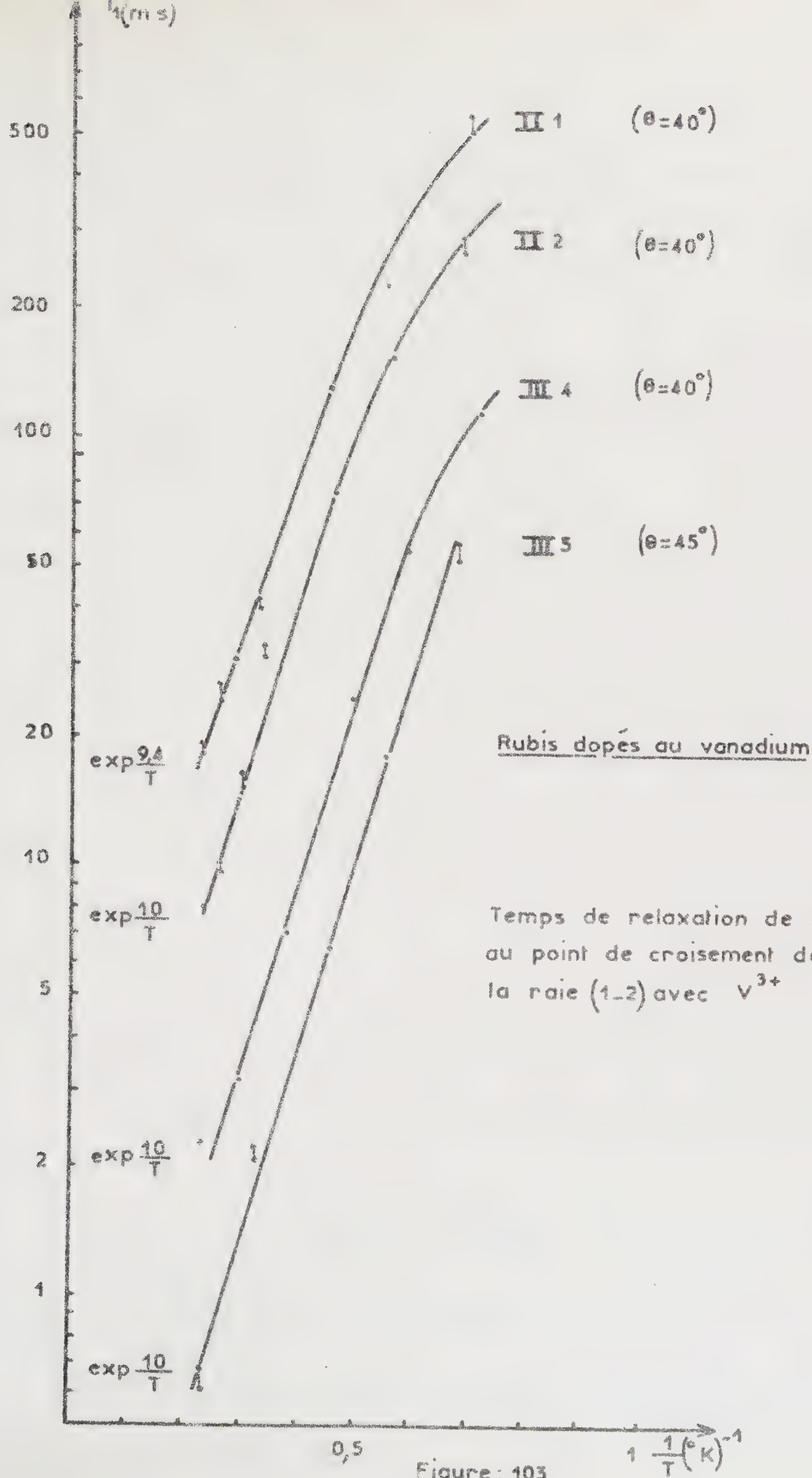


Figure : 103

Pour ce dernier, très concentré en vanadium, la courbe $\log T_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est parfaitement rectiligne et donne rigoureusement une loi en $\exp -\frac{10}{T}$. Dans les autres cas, la dépendance devient moins rapide que $\exp -\frac{10}{T}$ au voisinage de 1,4 °K.

A une température donnée, la valeur de T_1 diminue et semble peu influencée par le pourcentage de chrome si c_{Cr} est inférieure ou égale à 250×10^{-6} . Par exemple, les courbes sont les mêmes pour les cristaux II 2 et III 3.

Le temps de relaxation de Cr^{3+} dans l'échantillon IV 1 varie moins rapidement que celui des autres, surtout aux plus basses températures étudiées. La figure 104 permet de comparer son comportement avec celui du cristal II 2. Ce résultat peut être dû à l'effet de la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} ($c_{Cr} = 400 \times 10^{-6}$).

La figure 105 montre que la loi $T_1(T)$ est la même pour les deux constantes de temps déterminées avec le rubis III 3.

- Point de croisement de la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} avec V^{3+}
 - - - - -

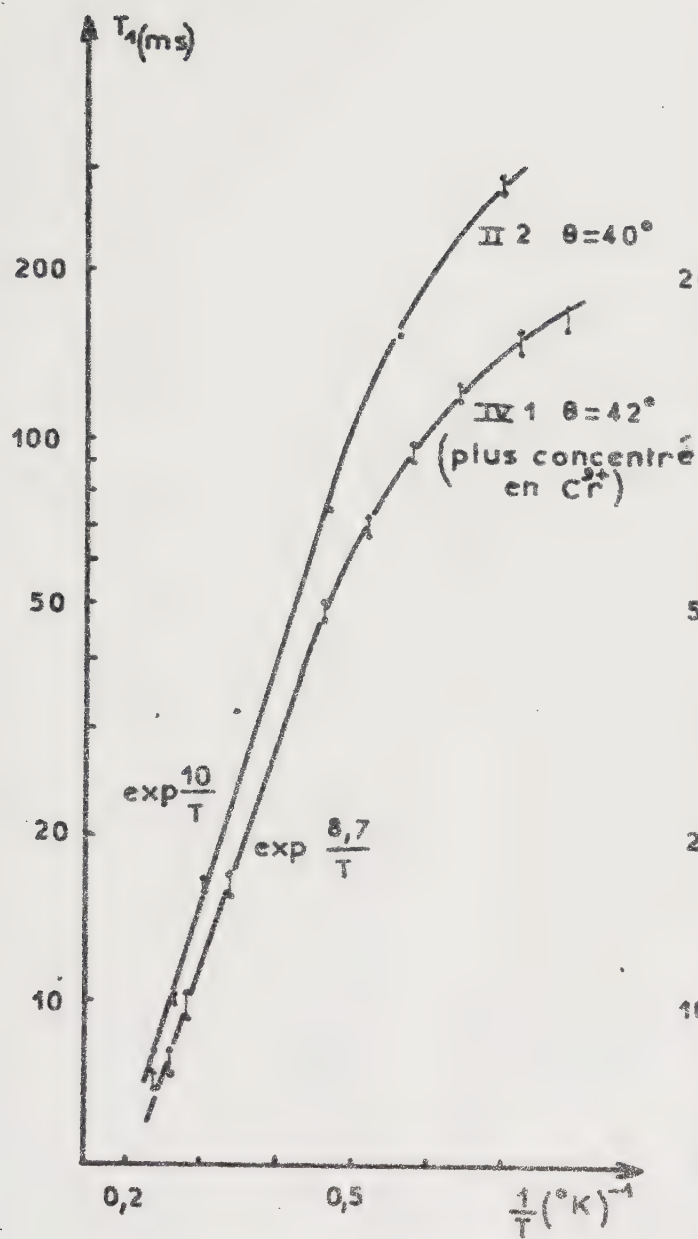
pour $\theta = 26^\circ$:
 - - - - -

Comme dans le cas précédent, nous obtenons une loi en $\exp -\frac{10}{T}$ (Figure : 106) sauf pour l'échantillon le plus concentré en Cr^{3+} (le numéro IV 1) qui donne $\exp -\frac{6,4}{T}$ (Figure : 107). Aux environs de 1,4 °K la dépendance en température est également moins rapide (surtout pour IV 1).

Nous remarquons (Figures:111 et 112) que la profondeur des minimums aux points de croisement décroît quand la température diminue.

- Raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} pour $\theta = 0^\circ$:
 - - - - -

La pente de $\log T_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est alors plus faible.



Croisement de la raie (1_2) de Cr^{3+} avec
les composantes hyperfines de V^{3+} .

Figure : 104

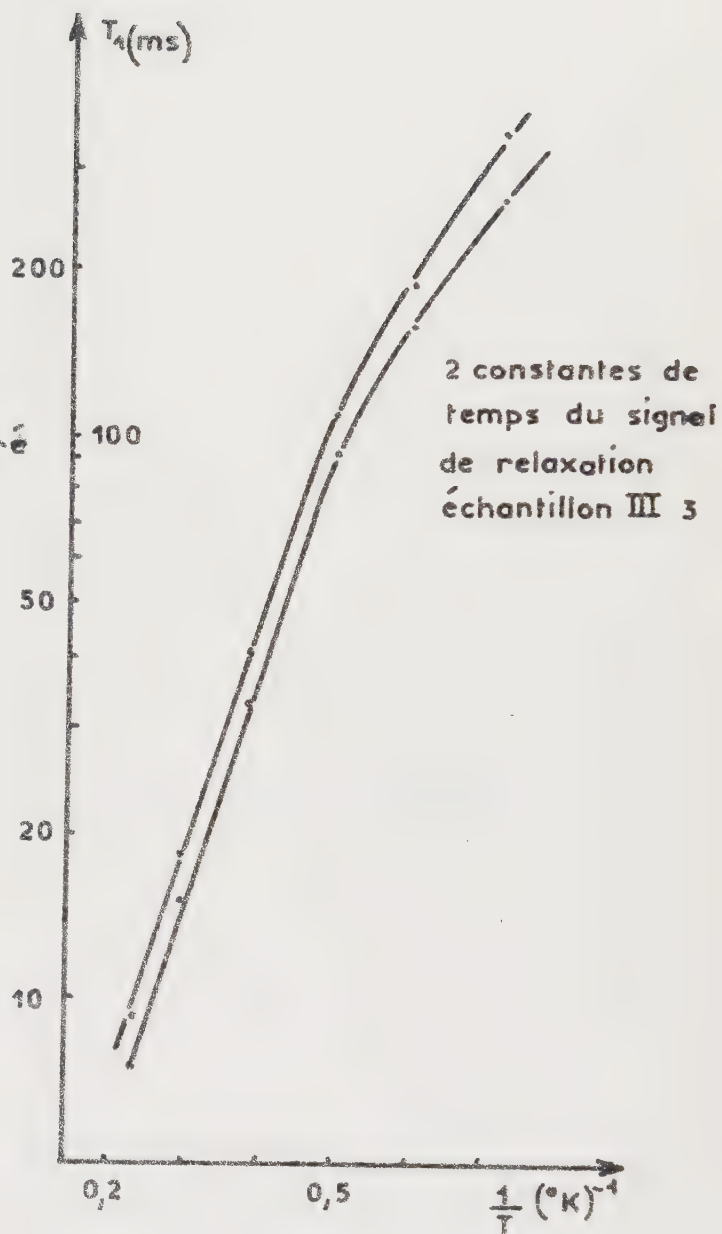


Figure : 105

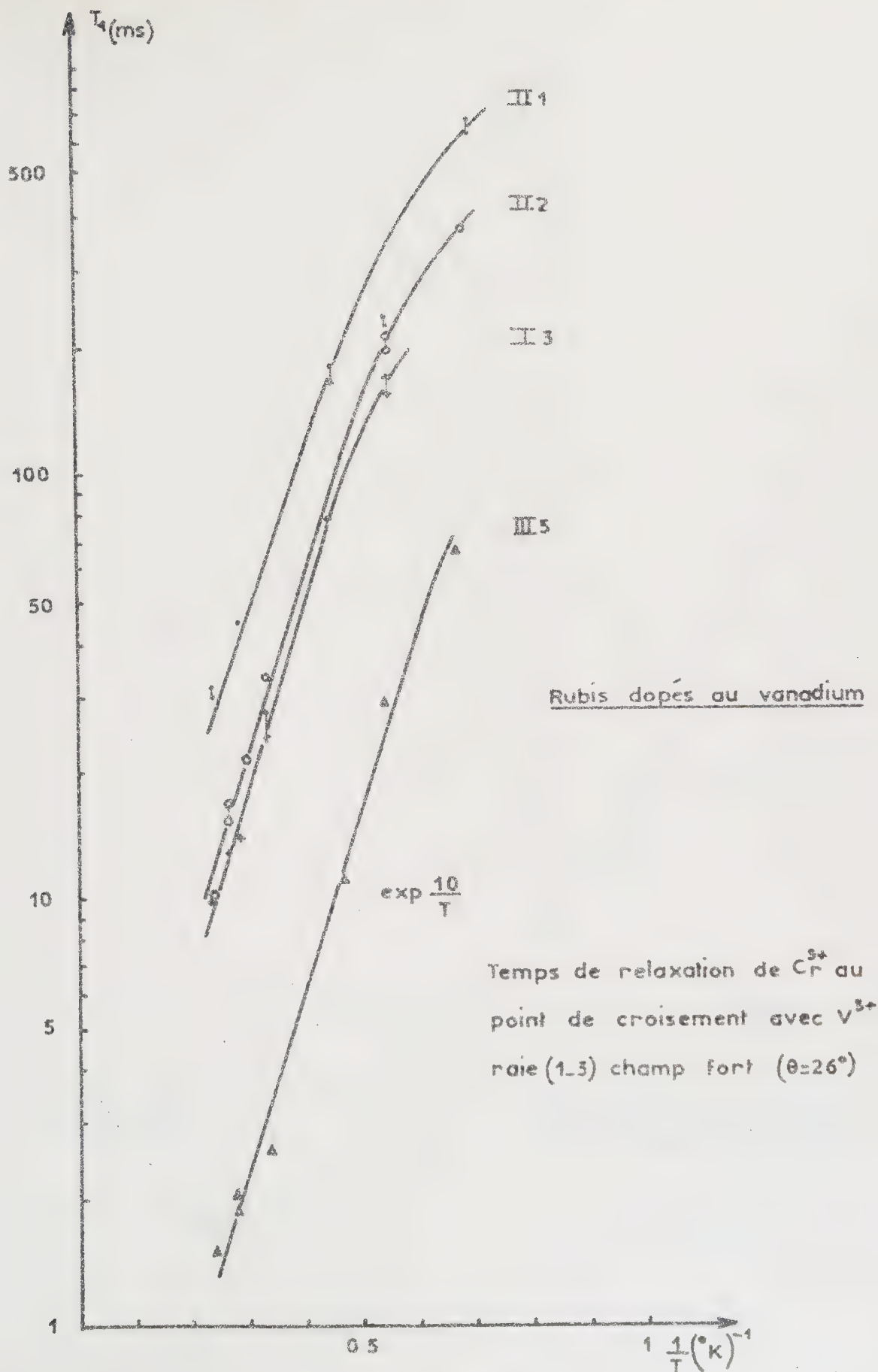
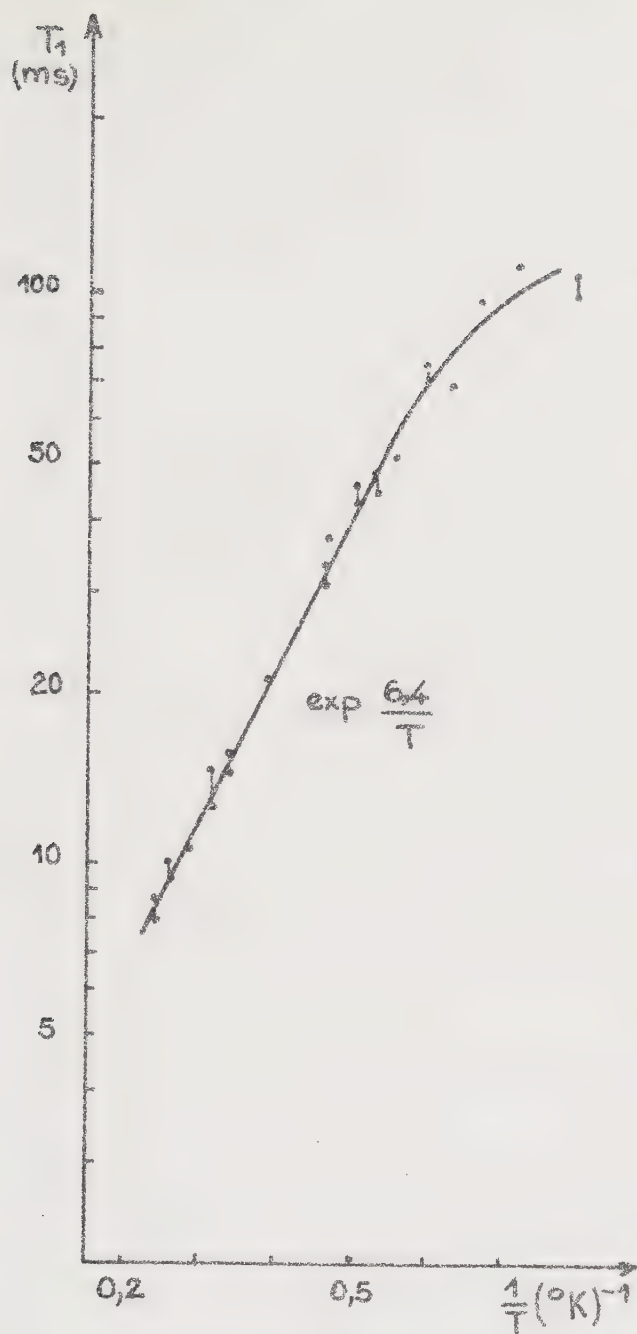
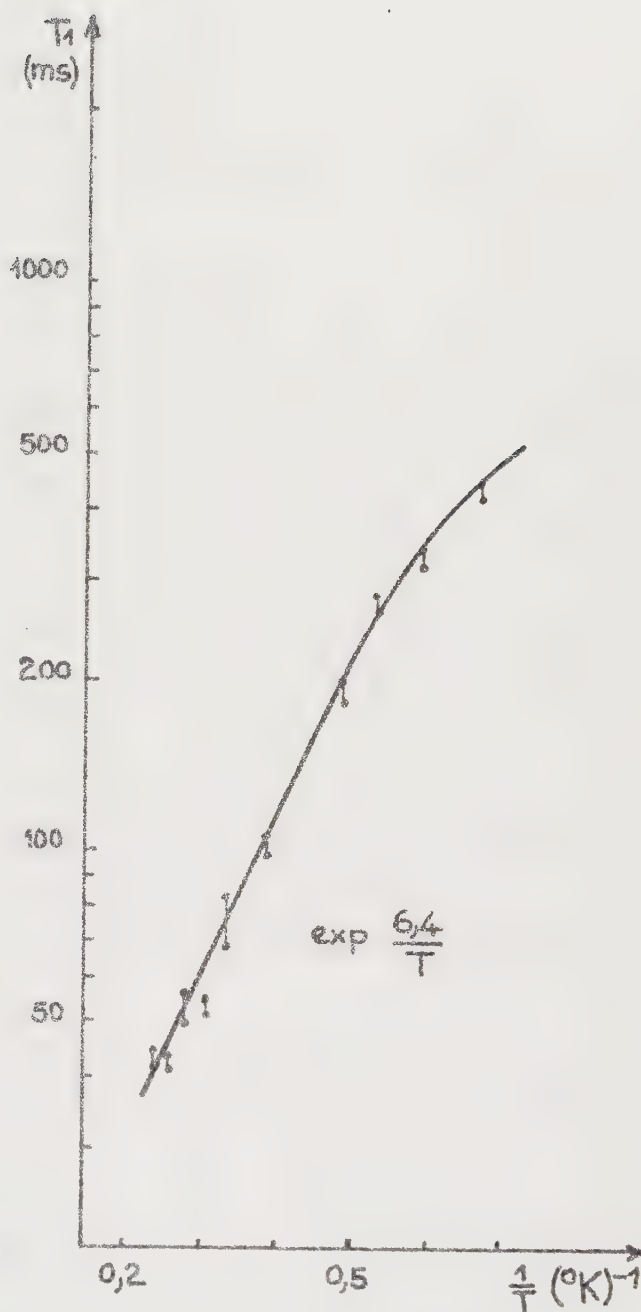


Figure: 106



Croisement Cr^{3+} et V^{3+} $\theta = 26^\circ$
Echantillon: IV 1

Figure : 107



Raie (1-3) champ faible de Cr^{3+}
 $\theta = 0^\circ$ Echantillon: IV 1

Figure : 110

La variation de T_1 est sensiblement égale à $\exp \frac{6,3}{T}$.

Lorsque la température diminue la courbe se rapproche de celle du rubis pur (Figure : 108).

- Raie (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} pour $\theta = 0^\circ$:

Pour les cristaux les plus concentrés en vanadium la loi est voisine de $\exp \frac{10}{T}$ (sauf dans le cas de l'échantillon IV 1) (Figures : 109 et 110). A une température donnée, la dépendance de T_1 avec la concentration en V^{3+} est plus forte que pour les autres raies étudiées.

En général, nous trouvons que le temps de relaxation de la transition (1 - 3) champ faible est supérieur à celui de la transition (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0^\circ$.

Mais nous observons le résultat inverse pour les fortes concentrations en vanadium. Ce phénomène se produit dans les cas des échantillons III 5 lorsque la température est supérieure à 3 °K et IV 1 dans pratiquement tout le domaine des valeurs de T étudiées.

Le tableau suivant donne les lois de variation de T_1 avec la température dans la partie rectiligne des courbes $\log T_1 \left(\frac{1}{T} \right)$ pour quelques-uns des échantillons.

Si l'on excepte le cas de la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0^\circ$, les variations de T_1 avec T sont moins rapides pour l'échantillon IV 1 que pour les autres cristaux. Ce phénomène est probablement dû à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} . En particulier, nous savons qu'elle joue un rôle important pour la transition (1 - 3) champ fort quand $\theta = 24^\circ$, donc à proximité des points de croisement étudiés à 26° .

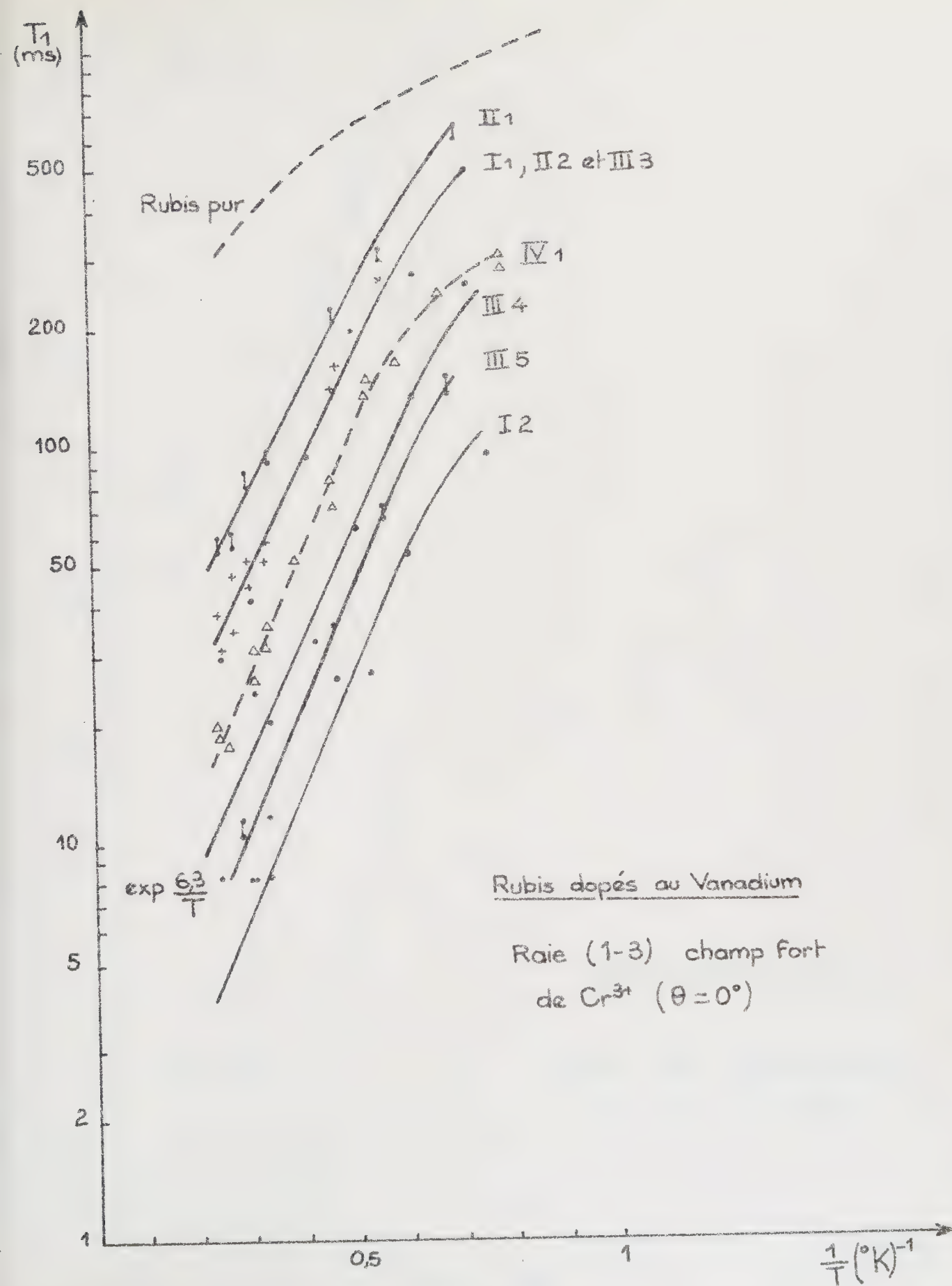


Figure: 108

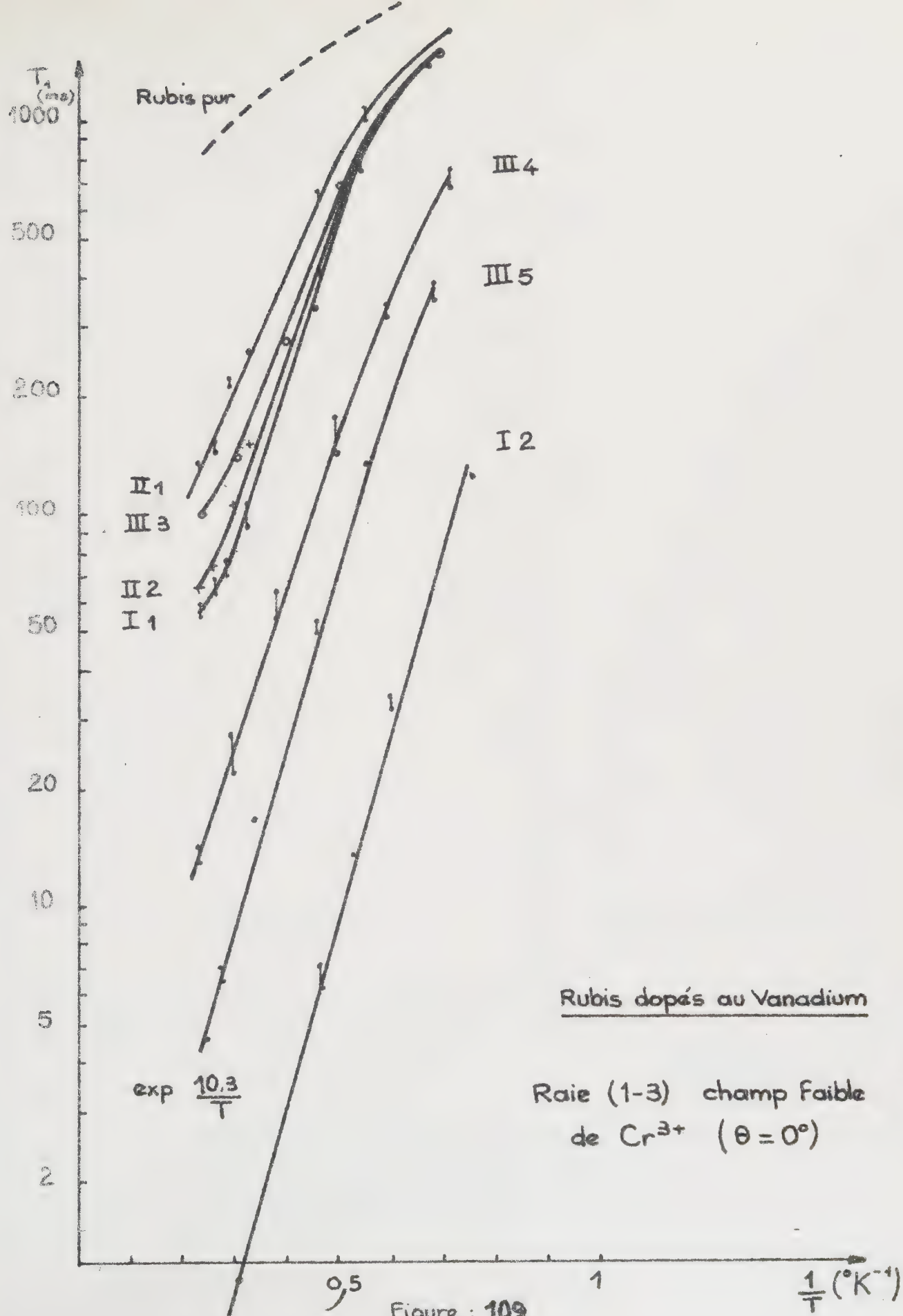


Figure : 109

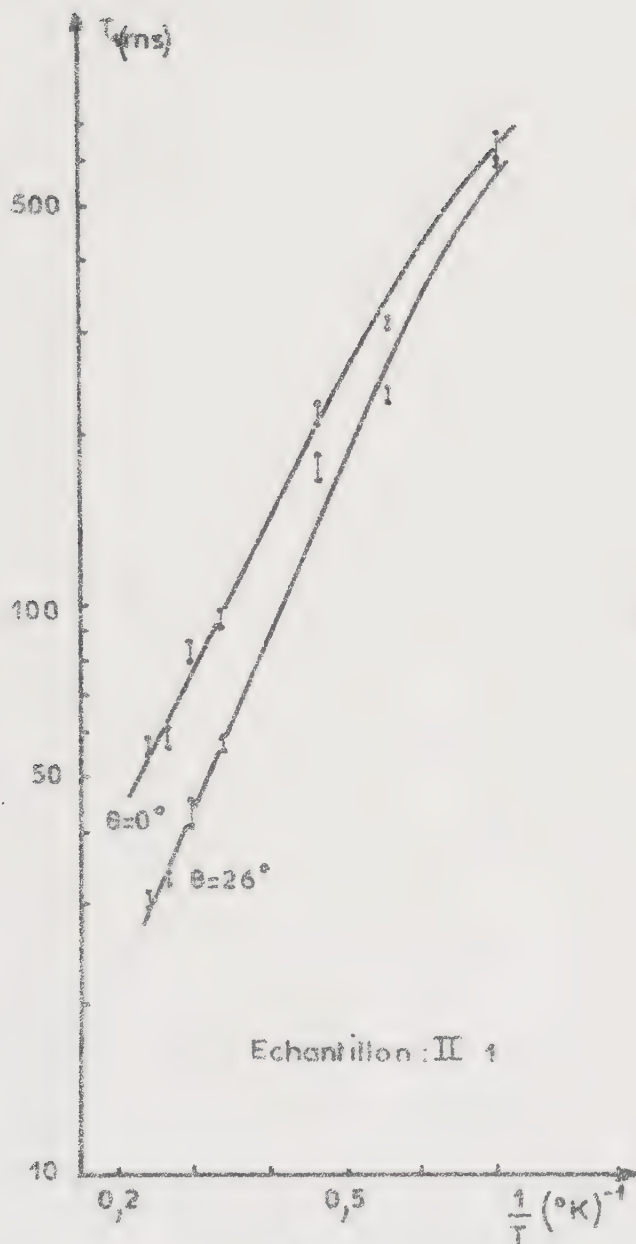


Figure: 111

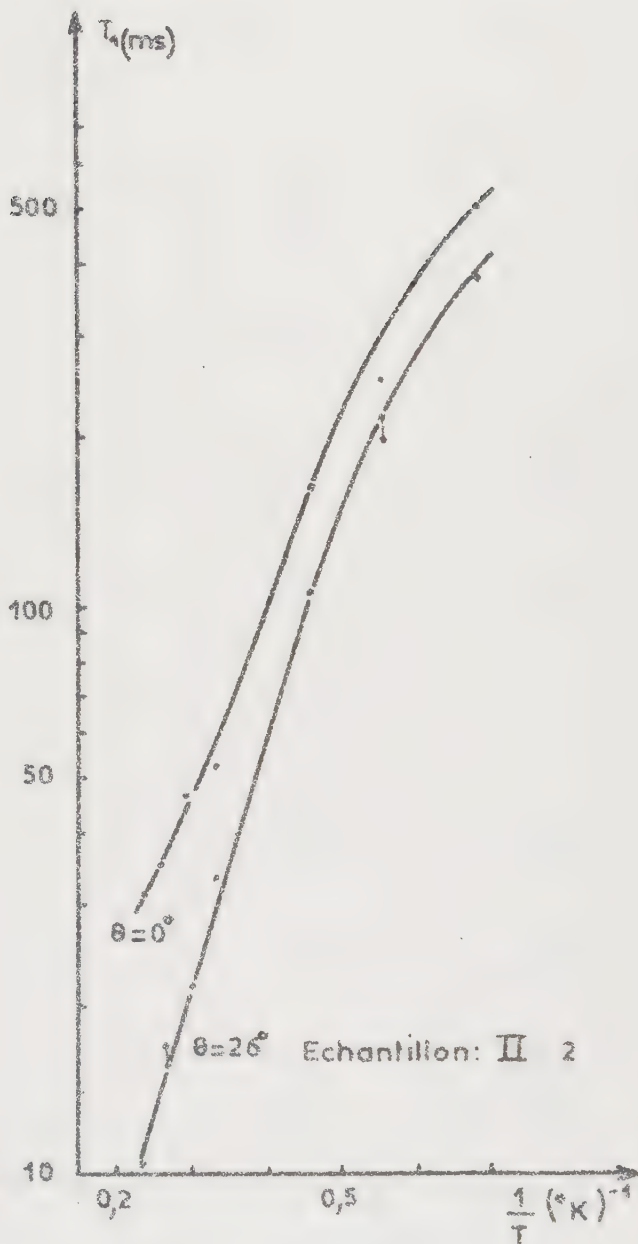


Figure: 112

Transition (1.3) champ fort de Cr^{3+}
 pour $\theta = 0^\circ$ (non croisement avec ν^{3+})
 pour $\theta = 26^\circ$ (croisement avec ν^{3+})

Echantillon	(1-2) $\theta = 40^\circ$	(1 - 3) Champ fort $\theta = 26^\circ$	(1 - 3) Champ fort $\theta = 0^\circ$	(1 - 3) Champ faible $\theta = 0^\circ$
n°	Croisement $\text{Cr}^{3+} \text{ V}^{3+}$	Croisement $\text{Cr}^{3+} \text{ V}^{3+}$		
I 1		$\exp \frac{10,5}{T}$	$\exp \frac{6,3}{T}$	$\exp \frac{10}{T}$
I 2			$\exp \frac{7}{T}$	$\exp \frac{11}{T}$
II 1	$\exp \frac{9,4}{T}$	$\exp \frac{9}{T}$	$\exp \frac{6}{T}$	$\exp \frac{6,7}{T}$
II 2	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{6,3}{T}$	$\exp \frac{9}{T}$
III 3	$\exp \frac{10}{T}$		$\exp \frac{6,3}{T}$	
III 4	$\exp \frac{10}{T}$		$\exp \frac{6,4}{T}$	$\exp \frac{8,7}{T}$
III 5	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{10,5}{T}$		$\exp \frac{10,3}{T}$
IV 1	$\exp \frac{8,7}{T}$	$\exp \frac{6,4}{T}$	$\exp \frac{7,3}{T}$	$\exp \frac{6,4}{T}$

3. - Essai d'interprétation de ces résultats expérimentaux :

La dépendance en $\exp \frac{10}{T}$ (soit $\exp \frac{\Delta}{kT}$ avec $\Delta = 7 \text{ cm}^{-1}$) laisse supposer que T_1 varie comme la population des deux niveaux excités de V^{3+} qui sont à 7 cm^{-1} du fondamental (Figure : 113).

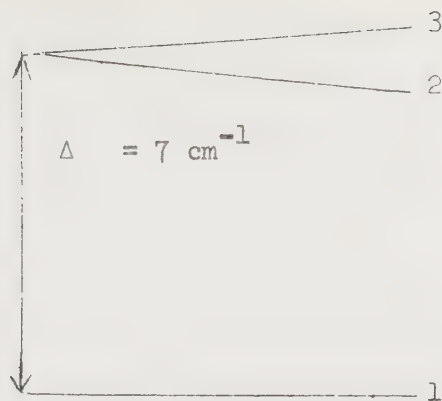


Figure : 113

a) Point de croisement :

Zverev, Prokhorov et Shevchenko (80) éliminaient la possibilité d'un processus de cross relaxation entre les niveaux de Cr^{3+} et la transition (2 - 3) de V^{3+} puisqu'ils n'avaient pas trouvé de minimums aux points de croisement.

Mais ce mécanisme intervient.

Essayons d'appliquer ici la théorie de Schumacher - Nisida :

$$\alpha_{-} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{(1 + \mu) T_{1V} + T_{\text{CrV}}} + \frac{1}{T_{1\text{Cr}}}$$

avec : $T_1 \approx 0,05$ ms quelle que soit la température.

$$T_{\text{CrV}} \approx \frac{K}{n_{2V}}$$

n_{2V} étant la population du niveau 2 de V^{3+} .

Supposons que n_{1V} et n_{2V} ne soient pas affectées par la présence de Cr^{3+} :

$$n_{2V} \approx N_V e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

si N_V est la population totale.

$$T_{\text{CrV}} = \frac{K}{N_V} \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)$$

$$\mu = \gamma \frac{N_{Cr}}{N_V} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$$

D'où :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{(1 + \gamma \frac{N_{Cr}}{N_V} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)) T_{1V} + \frac{K}{N_V} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) T_{1Cr}} + \frac{1}{T_{1Cr}}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1V} + (\gamma N_{Cr} T_{1V} + K) \frac{1}{N_V} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} + \frac{1}{T_{1Cr}}$$

En négligeant T_{1V} :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{(\gamma N_{Cr} T_{1V} + K) N_V^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} + \frac{1}{T_{1Cr}}$$

Le terme dépendant de N_{Cr} est très petit et souvent négligeable, ce qui rend compte du fait que la concentration de Cr^{3+} intervient peu lorsqu'elle est inférieure ou égale à 250×10^{-6} .

En général, T_{1Cr} est très supérieur au temps de relaxation T_1 mesuré, aussi :

$$T_1 \approx K N_V^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$$

K est proportionnel à l'inverse de la probabilité des flip-flops simultanés des spins de Cr^{3+} et V^{3+} .

Il est ainsi possible d'expliquer la loi en $\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$ obtenue.

Lorsque la température décroît, pour les cristaux les plus dilués en vanadium, $\frac{1}{T_{1Cr}}$ n'est plus négligeable; la partie non rectiligne des courbes précédentes prend la forme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{K N_V^{-1} \exp \frac{10}{T}} + \frac{T}{K'}$$

Dans le cas de l'échantillon le plus concentré en chrome il faudrait ajouter un terme constant dû à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} .

Posons :

$$K N_V^{-1} = K^* c_V^{-1}$$

θ	Echantillon n°	$K^* c_V^{-1}$ (s)	K^* (s)
40°	II 1	2×10^{-3}	140×10^{-9}
	II 2	7×10^{-4}	147×10^{-9}
	III 4	2×10^{-4}	75×10^{-9}
	III 5	7×10^{-5}	56×10^{-9}
	III 3	9×10^{-4}	180×10^{-9}
26°	II 1	$3,4 \times 10^{-3}$	238×10^{-9}
	II 2	$1,1 \times 10^{-3}$	231×10^{-9}
	I 1	$7,6 \times 10^{-4}$	187×10^{-9}
	III 5	$1,25 \times 10^{-4}$	95×10^{-9}

Lorsque la concentration en vanadium est inférieure à 250×10^{-6} la valeur de K^* est de l'ordre de $160 \times 10^{-9}s$ pour $\theta = 40^\circ$ et $220 \times 10^{-9}s$ pour $\theta = 26^\circ$.

Mais dans le cas des échantillons III 4 et III 5 dont la teneur en vanadium est supérieure à 250×10^{-6} , les valeurs trouvées sont inférieures.

La diminution de T_1 avec c_V est alors plus rapide que celle prévue. Ce résultat peut être dû soit à une erreur sur le dosage du vanadium de ces cristaux, soit à la contribution d'un autre processus de relaxation.

La théorie de Schumacher - Nisida semble pouvoir être appliquée aux rubis dont les concentrations c_V et c_{Cr} sont inférieures à 250×10^{-6} .

b) Points hors cross relaxation avec la transition de V^{3+} .

Raie (1 - 3) champ fort quand $\theta = 0^\circ$:

Cross relaxation d'ordre élevé entre les transitions du système des spins de Cr^{3+} et les transitions entre l'état fondamental et les états excités de V^{3+} :

La probabilité d'un tel processus est assez faible. Il met en jeu un spin V^{3+} et m (égal environ à 21) spins Cr^{3+} . Zverev et ses collaborateurs (80) ont envisagé l'éventualité d'un tel mécanisme puisqu'il n'entraîne pas de variation importante de T_1 avec l'orientation.

Ils considèrent un schéma simplifié des niveaux (Figure : 114) : deux niveaux 3 et 4 pour Cr^{3+} et deux niveaux 1 et 2 pour V^{3+} . Ils supposent que la probabilité de relaxation spin-réseau pour Cr^{3+} est négligeable devant celle de cross relaxation w' .

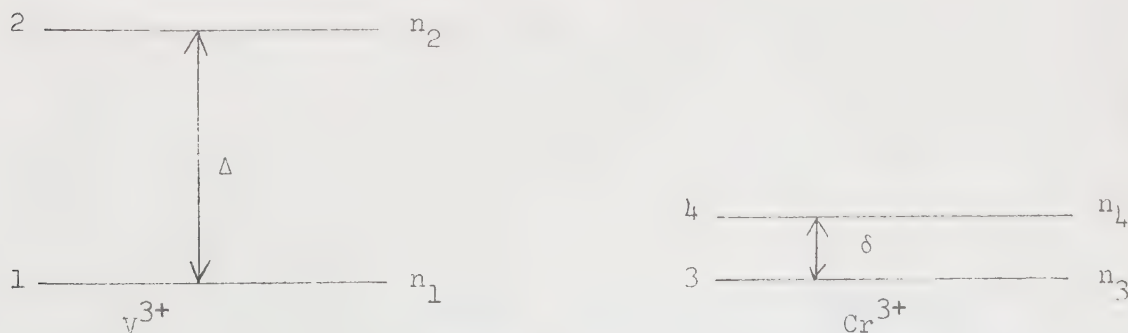


Figure : 114

On a alors :

$$\frac{d(n_2 - n_1)}{dt} = - \frac{(n_2 - n_1) - (n_2 - n_1)_0}{T_{1V}} + 2w'(n_1 n_4^m - n_2 n_3^m)$$

$$\frac{d(n_4 - n_3)}{dt} = - 2mw'(n_1 n_4^m - n_2 n_3^m)$$

w' est indépendant de la température ,

puisque : $\frac{h\nu_{12}}{kT} \gg 1$ $n_2 \ll n_1$

Lorsque $t = 0$, les niveaux de Cr^{3+} sont saturés, c'est-à-dire que : $n_3(0) = n_4(0)$. La vitesse d'évolution de la différence de population $n_4 - n_3$ est donc déterminée en grande partie par $2w'n_1 n_4^m$. Ce terme dépend faiblement de la température. Donc au début de la cross relaxation la variation de population des niveaux de Cr^{3+} est presque indépendante de T . Ceci ne peut expliquer une loi en $\exp -\frac{6,5}{T}$. (En général, le signal de relaxation n'est pas exponentiel au voisinage de $t = 0$, mais la constante de temps au début de la courbe varie sensiblement comme T_1 .)

Mécanisme de relaxation spin-réseau simultanée des deux systèmes

de spins :

Ce processus est équivalent à celui de la relaxation des noyaux par les impuretés paramagnétiques.

Supposons qu'initialement l'ion V^{3+} soit sur le niveau 2 et l'ion Cr^{3+} sur le niveau 4. Le mécanisme de relaxation envisagé ici entraîne les transitions de Cr^{3+} vers le niveau 3 et de V^{3+} vers le niveau 1. Un phonon est alors produit, son énergie est :

$$h\nu = h\nu_{21} + h\nu_{43}$$

Un deuxième processus qui induit les transitions $2 \rightarrow 1$ pour V^{3+} et $3 \rightarrow 4$ pour Cr^{3+} peut être imaginé. Dans ce cas l'énergie du phonon émis est $h\nu = h\nu_{21} - h\nu_{43}$.

Il est aussi possible que ces deux mécanismes se produisent en sens inverse avec absorption de phonons.

Soit w_V la probabilité de relaxation spin-réseau de l'ion V^{3+} , la probabilité de relaxation simultanée peut s'écrire ⁽⁹⁶⁾ :

$$w = w_V \left| \frac{\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}}{h\nu_{34}} \right|^2$$

$\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ est l'énergie dipôle-dipôle.

$$\text{On a : } \frac{d(n_4 - n_3)}{dt} = 2 (n_2 n_3 w_{23}^{14} - n_1 n_4 w_{14}^{23} + n_1 n_3 w_{13}^{24} - n_2 n_4 w_{24}^{13})$$

où w_{il}^{km} est la probabilité des transitions de relaxation simultanée $i \rightarrow k$ et $l \rightarrow m$

$$\text{Posons : } \Delta = h\nu_{12} \text{ et } \delta = h\nu_{34}$$

La dépendance de w_{il}^{km} avec la température s'exprime de la façon suivante :

$$w_{23}^{14} = w \frac{\exp(\frac{\Delta - \delta}{kT})}{\exp(\frac{\Delta - \delta}{kT}) - 1} \quad w_{13}^{24} = w \frac{1}{\exp(\frac{\Delta + \delta}{kT}) - 1}$$

$$w_{14}^{23} = w \frac{1}{\exp(\frac{\Delta - \delta}{kT}) - 1} \quad w_{24}^{13} = w \frac{\exp(\frac{\Delta + \delta}{kT})}{\exp(\frac{\Delta + \delta}{kT}) - 1}$$

Si l'on remplace n_2 et n_1 par leurs valeurs d'équilibre à la température T, soit :

$$n_2 \approx N_V \frac{1}{\exp(\frac{\Delta}{kT}) + 1}$$

et

$$n_1 \approx N_V \frac{\exp(-\frac{\Delta}{kT})}{\exp(-\frac{\Delta}{kT}) + 1}$$

On a :

$$\begin{aligned} \frac{d(n_4 - n_3)}{dt} = -w N_V \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \left\{ (n_4 - n_3) \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 1\right] \left[\exp\left(\frac{\Delta - \delta}{kT}\right) - 1\right]} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1 + \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 1\right] \left[\exp\left(\frac{\Delta + \delta}{kT}\right) - 1\right]} \right] \right. \\ \left. - (n_4 + n_3) \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 1\right] \left[\exp\left(\frac{\Delta - \delta}{kT}\right) - 1\right]} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1 - \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 1\right] \left[\exp\left(\frac{\Delta + \delta}{kT}\right) - 1\right]} \right] \right\} \end{aligned}$$

En supposant :

$$\frac{\Delta}{kT} \gg 1$$

on trouve :

$$T_1 \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}{4w N_V} \text{ soit } \frac{1}{4w N_V} \exp\left(-\frac{10}{T}\right)$$

Zverev et ses collaborateurs ont donné un ordre de grandeur de w , dans le cas du cristal qu'ils ont étudié. Lorsque la teneur en vanadium est 1000×10^{-6} , la distance moyenne entre deux ions V^{3+} est environ $30 \text{ \AA}$. Les ions Cr^{3+} sont à 15 ou $20 \text{ \AA}$ des ions V^{3+} . L'énergie d'interaction dipôle-dipôle est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} . w vaut sensiblement 10^{-3} cm^{-1} , c'est à dire que le temps de relaxation de Cr^{3+} est de trois ordres de grandeur supérieur à T_{1V} .

Mais les temps de relaxation des ions Cr^{3+} qui sont plus proches des ions V^{3+} sont inférieurs.

Le processus de relaxation comprend aussi le transfert d'énergie entre les ions se relaxant moins vite et ceux qui ont des valeurs de T_1 faibles.

Ce mécanisme de relaxation simultanée peut expliquer en partie la dépendance en température trouvée. Mais nous obtenons en général $\exp(-\frac{6,3}{T})$ au lieu de $\exp(-\frac{10}{T})$. Il est possible que cette différence soit due à l'intervention de la cross relaxation mettant en jeu de nombreux spins Cr^{3+} ,

c) Cas de la raie (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0^\circ$:

Le mécanisme de relaxation simultanée de Cr^{3+} et V^{3+} peut convenir pour expliquer l'allure des courbes, mais la dépendance avec N_V est plus rapide que celle avec N_V^{-1} .

Dans ces conditions de champ magnétique et d'orientation, il existe entre les écartements des niveaux excités du vanadium et des niveaux du chrome un rapport $\frac{1}{2}$: $h\nu_{\text{Cr}} = 2 h\nu_{\text{V}}$.

Un processus de cross relaxation mettant en jeu un spin de Cr^{3+} et deux spins de V^{3+} peut avoir lieu.

En tenant compte des résultats trouvés dans le premier chapitre on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{(1 + \mu^*)T_{1V} + T_{\text{CrV}}} + \frac{1}{T_{1\text{Cr}}}$$

avec : $T_{\text{CrV}} = K'' N_V^{-2} \exp(-\frac{2\Delta}{kT})$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\left[1 + \gamma^* \frac{N_{\text{Cr}}}{N_V} \exp(-\frac{\Delta}{kT})\right]T_{1V} + K'' N_V^{-2} \exp(-\frac{2\Delta}{kT})} + \frac{1}{T_{1\text{Cr}}}$$

Si T_1 est petit devant $T_{1\text{Cr}}$:

$$T_1 \approx \gamma^* T_{1V} N_{\text{Cr}} N_V^{-1} \exp(-\frac{\Delta}{kT}) + K'' N_V^{-2} \exp(-\frac{2\Delta}{kT})$$

Il est possible de trouver une faible variation de T_1 avec N_{Cr} (T_1 augmentant si N_{Cr} croît).

Le terme en N_V^{-2} peut expliquer la diminution de T_1 plus rapide que c_V^{-1} quand la concentration en vanadium c_V augmente, dans le cas de cette transition.

Mais cette formule indique une dépendance de T_1 avec T plus forte que celle observée. Comme dans le cas précédent, il est possible qu'un phénomène de cross relaxation faisant intervenir de nombreux spins de Cr^{3+} , contribue aussi à la relaxation, ce qui entraîne alors une loi moins rapide que $\exp(-\frac{2\Delta}{kT})$.

4. Relaxation de l'ion Fe^{3+} en présence de V^{3+} :

=====

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de concentrations égales à 190×10^{-6} pour le fer et à 225×10^{-6} pour le vanadium.

La raie $(1 - 3)_1$ de Fe^{3+} coupe les composantes hyperfines de V^{3+} quand $\theta = 15^\circ$ et $16,5^\circ$. Les deux raies $(1 - 3)_2$, correspondant aux sites de Fe^{3+} , croisent celles du vanadium, l'une à $16,5^\circ$, 17° et $17,7^\circ$ l'autre à $17,5^\circ$ (Figure : 115).

a) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec

l'orientation :

Pour la transition $(1 - 3)_1$ de Fe^{3+} les minimums observés aux points de croisement avec V^{3+} sont visibles mais peu accentués. (Figure : 116).

Dans le cas de la raie $(1 - 3)_2$, ils sont très nets. La valeur de T_1 est égale à 10 ms pour $\theta = 0^\circ$ (au lieu de 29 ms pour le cristal non dopé au vanadium). En un point où les transitions de V^{3+} et Fe^{3+} sont égales, $T_1 = 2,4$ ms (Figure : 117).

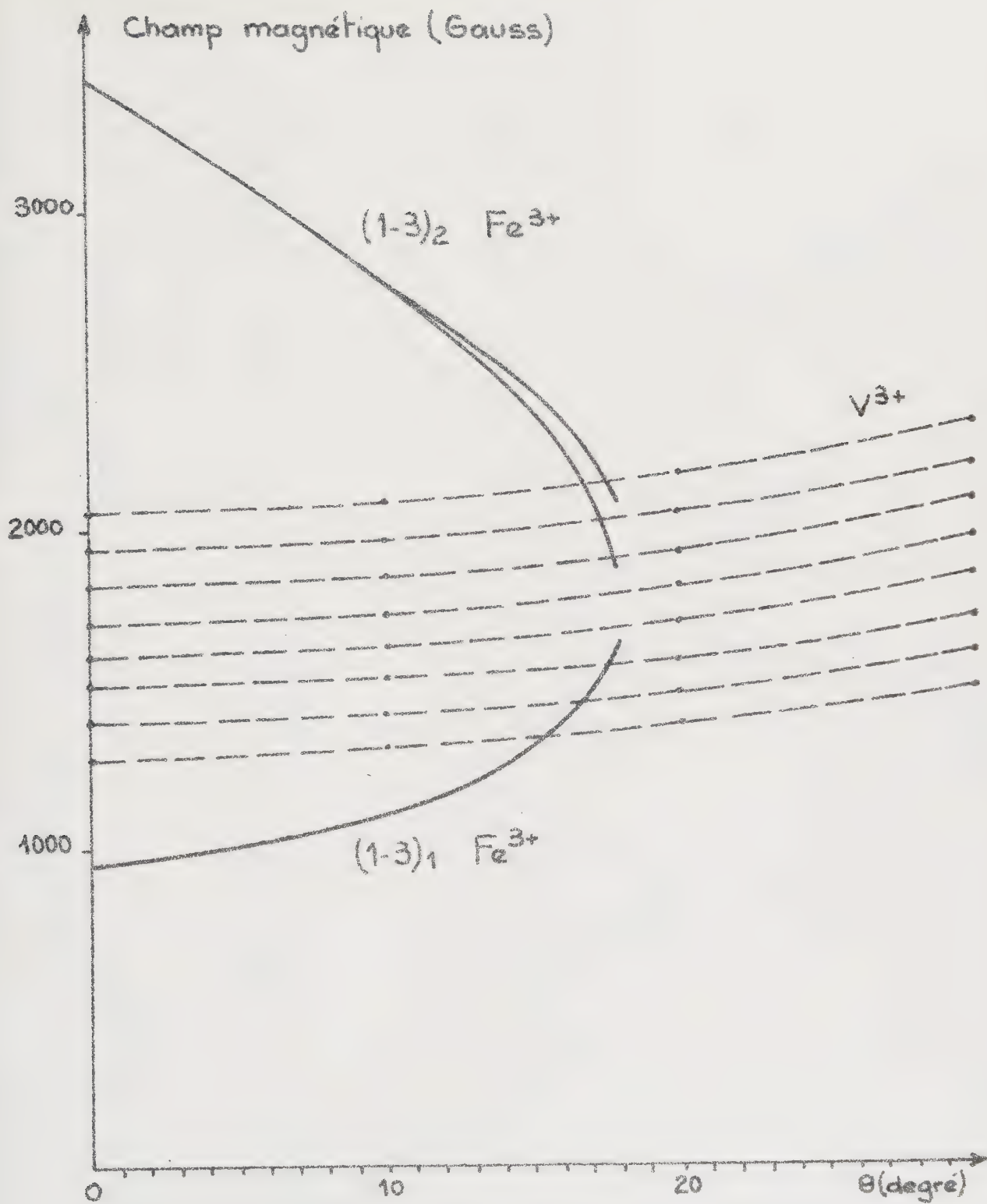


Figure : 115

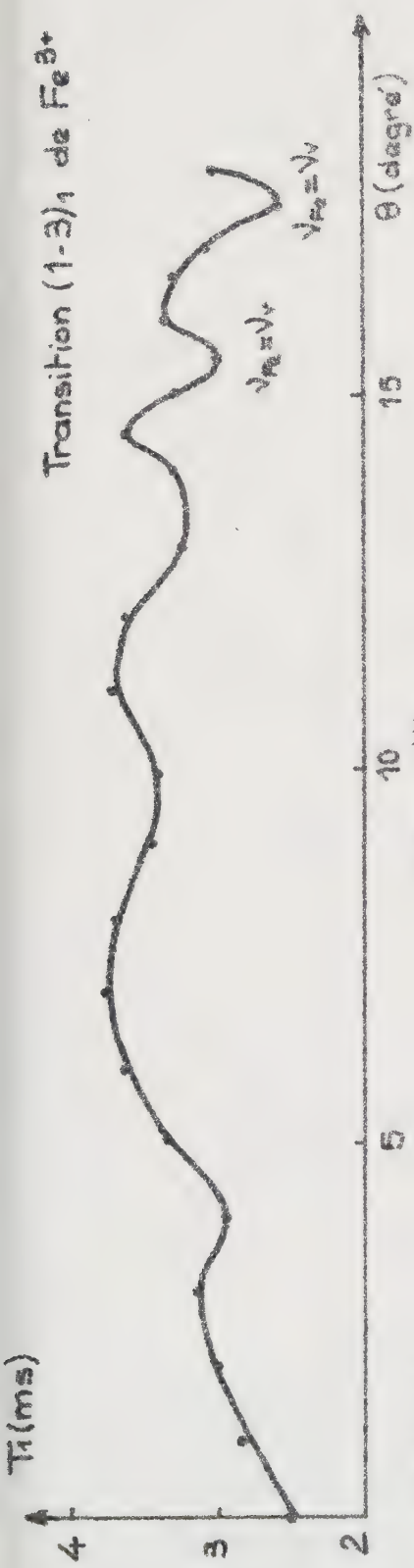


Figure : 116

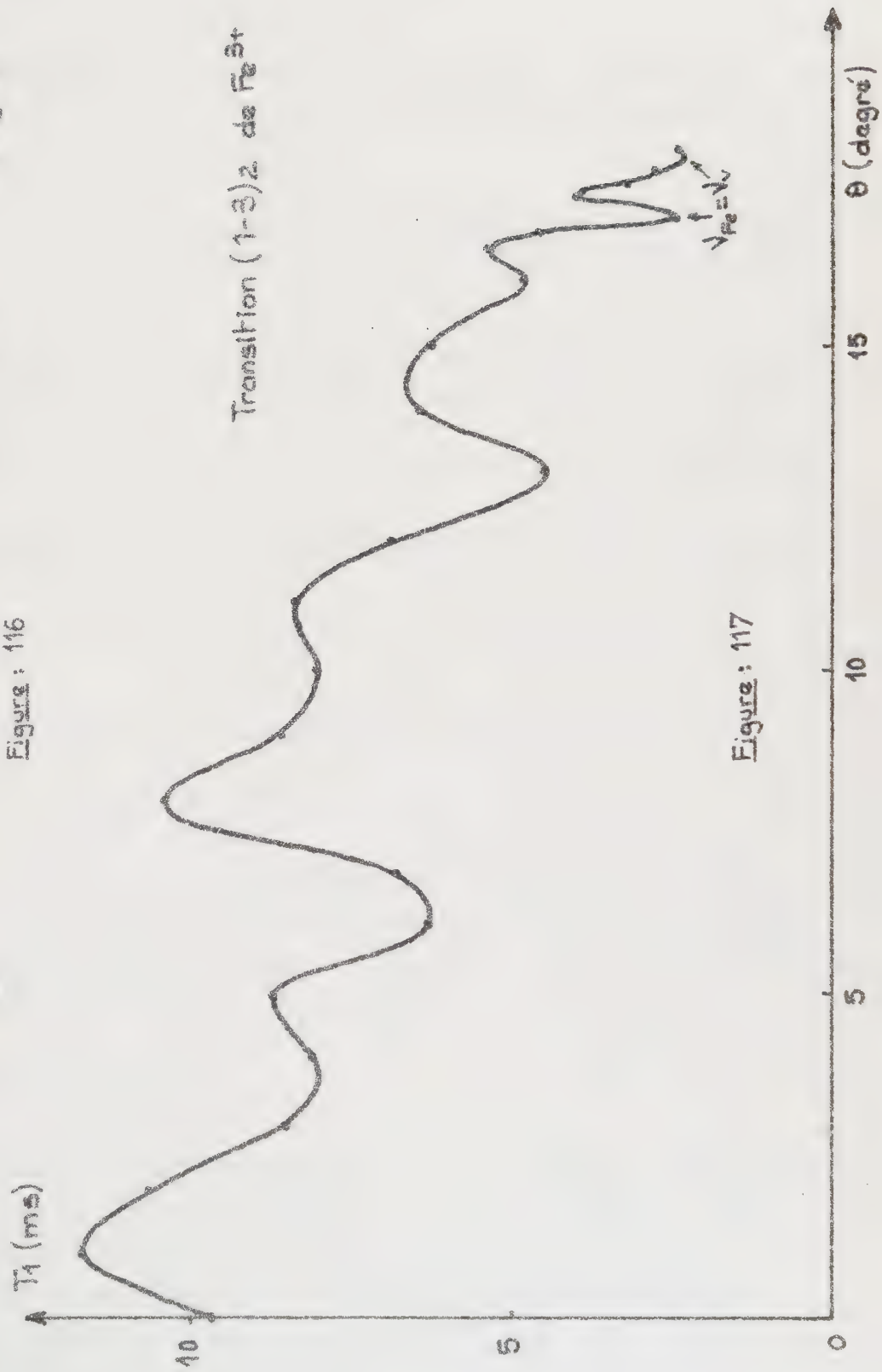


Figure : 117

La diminution du temps de relaxation due à la présence du vanadium, pour une orientation quelconque, est moins importante dans le cas de Fe^{3+} que dans celui de Cr^{3+} .

b) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec la température :

Aux points de croisement, nous observons entre 2,2 et 4,2°K une loi en $\exp(-\frac{9,5}{T})$ pour la raie $(1 - 3)_1$ quand $\theta = 15,5^\circ$ (Figure : 118) et en $\exp(-\frac{9}{T})$ pour la raie $(1 - 3)_2$ quand $\theta = 17^\circ$ (Figure : 119)

Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal, la dépendance de T_1 avec T est en :

$\exp(-\frac{3,8}{T})$ pour la transition $(1 - 3)_1$ (Figure : 120)

$\exp(-\frac{6}{T})$ pour la transition $(1 - 3)_2$ (Figure : 121)

$\exp(-\frac{6}{T})$ pour la transition $(1 - 3)_3$ (Figure : 122)

Aux points de croisement, nous obtenons sensiblement le même résultat que dans le cas de Cr^{3+} en présence de V^{3+} . Les lois en température sont analogues pour les raies $(1 - 3)_2$ et $(1 - 3)_3$ de Fe^{3+} à celles trouvées pour la transition $(1 - 3)_2$ de Cr^{3+} .

5 . - Conclusion :

=====

Aux points de croisement des raies de Cr^{3+} avec les huit composantes hyperfines de V^{3+} , nous obtenons des minimums du temps de relaxation T_1 de Cr^{3+} . Ils sont souvent très accentués. La variation de T_1 s'effectue alors en $\exp(-\frac{10}{T})$. Le temps mesuré est probablement le temps de cross relaxation de la transition de Cr^{3+} avec celle qui se produit entre les deux niveaux excités de V^{3+} dont les populations varient en $\exp(-\frac{10}{T})$.

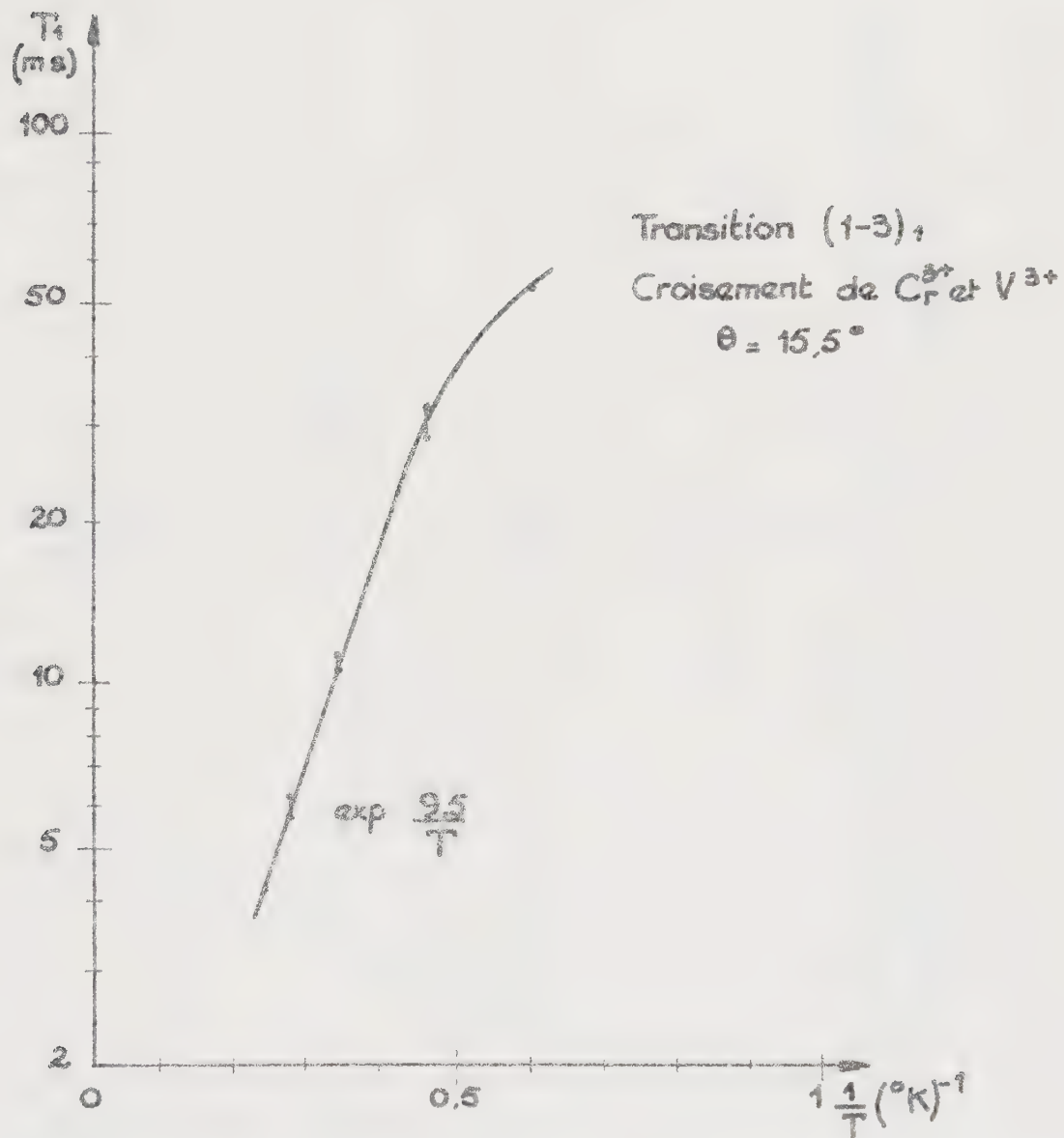


Figure : 118

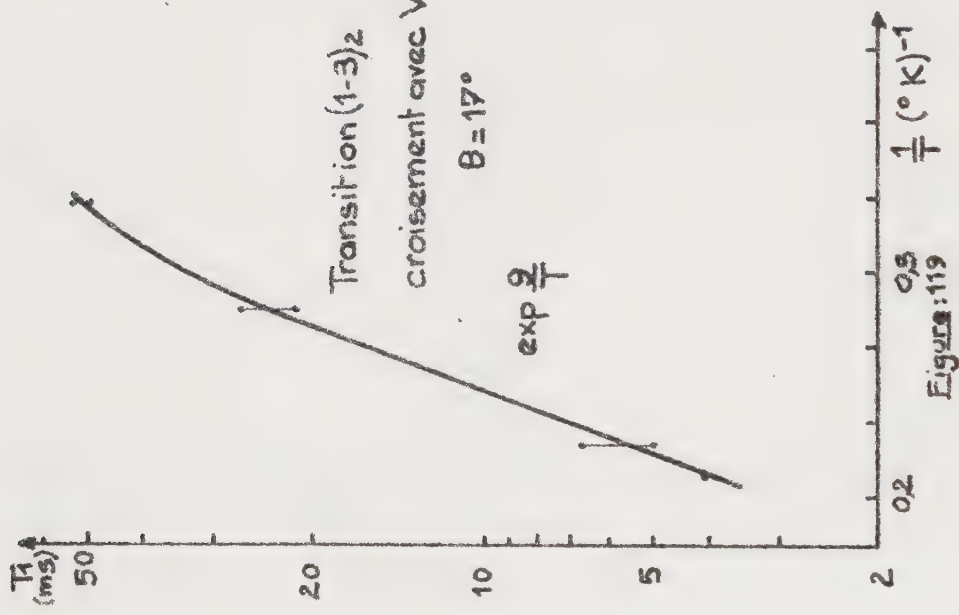


Figure: 119

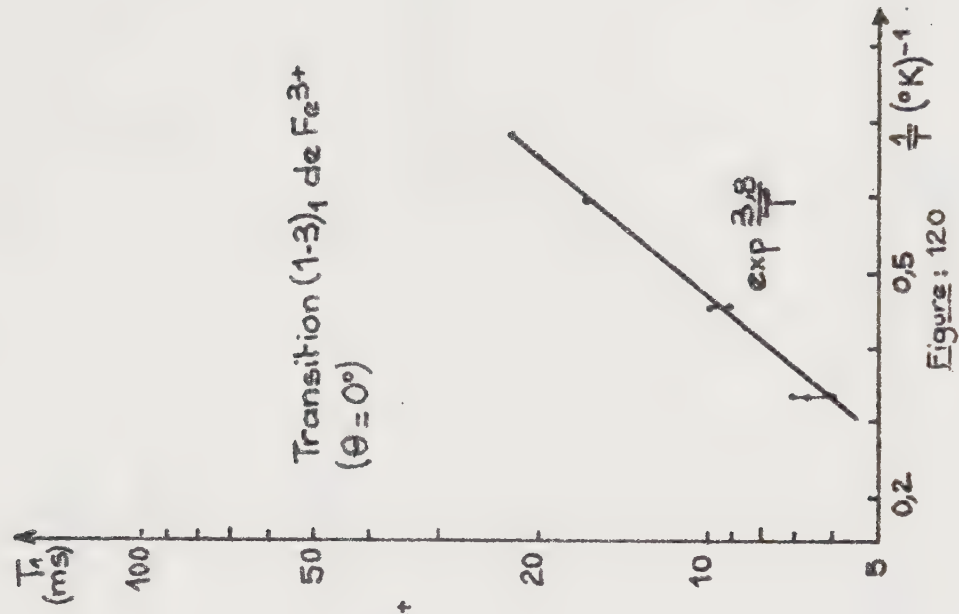


Figure: 120

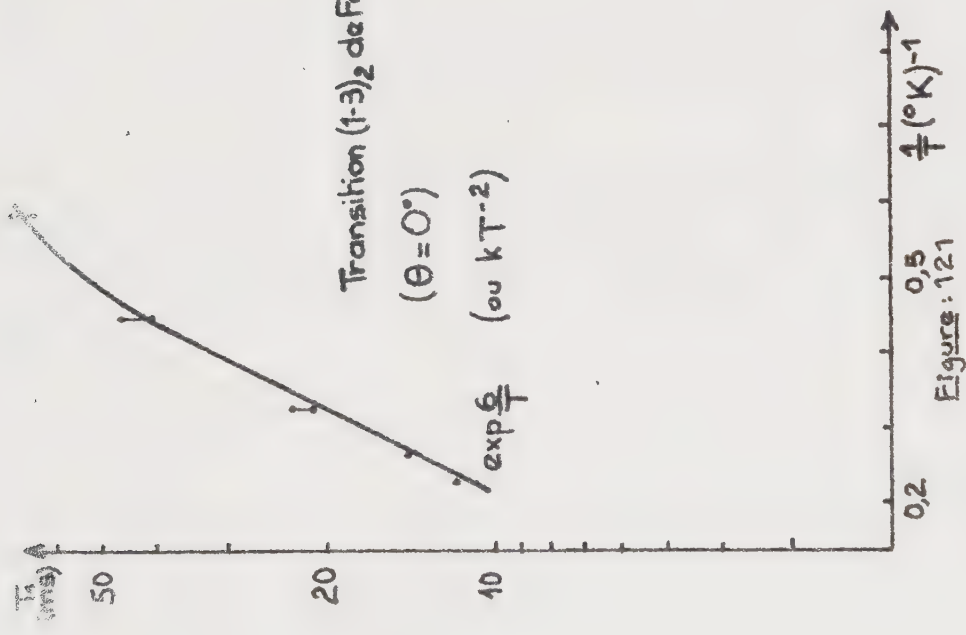


Figure: 121

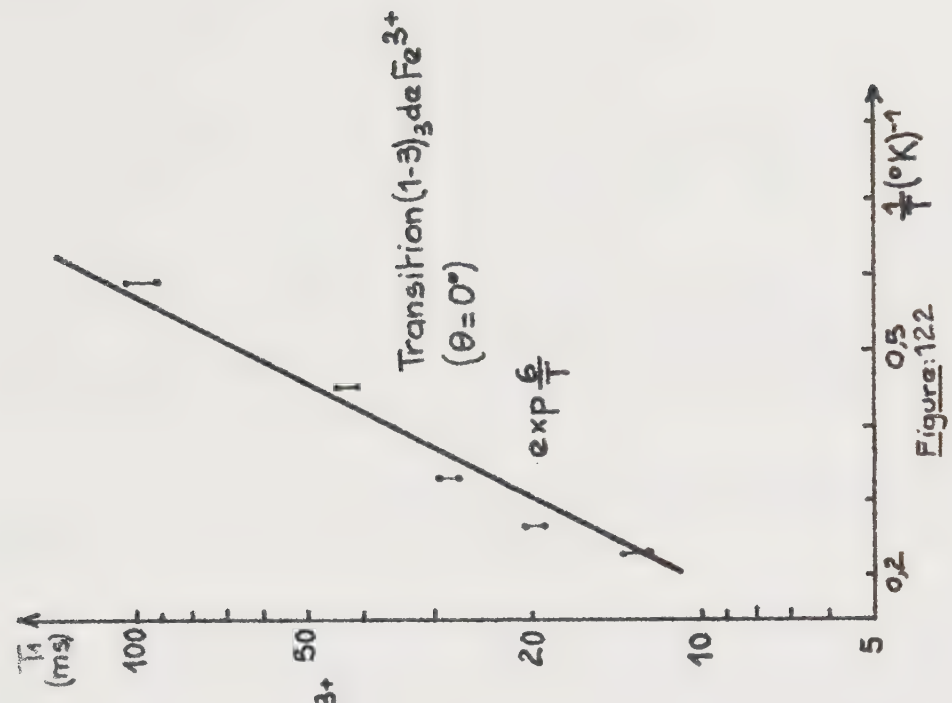


Figure: 122

En dehors de ces conditions pour lesquelles les fréquences des transitions des deux ions sont égales, par exemple dans le cas de la transition (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} quand $\theta = 0^\circ$, nous obtenons une loi voisine de $\exp(-\frac{6,5}{T})$. Cette dépendance peut être le résultat de la contribution de plusieurs mécanismes de relaxation : la relaxation simultanée des deux ions et un processus de flip-flops multiples mettant en jeu de nombreux ions Cr^{3+} .

Le temps de relaxation de Cr^{3+} dépend surtout de la concentration de V^{3+} mais peu de celle de Cr^{3+} .

Pour la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} lorsque $\theta = 0^\circ$, nous trouvons une loi voisine de $\exp(-\frac{10}{T})$ et une variation plus rapide avec la concentration du vanadium. Nous supposons que ce résultat est dû à l'intervention d'un processus de cross relaxation mettant en jeu un spin Cr^{3+} et deux spins V^{3+} .

L'étude de l'ion Fe^{3+} en présence de V^{3+} donne des résultats analogues aux points de croisement des raies de Fe^{3+} et V^{3+} et pour la raie (1 - 3)₂ lorsque $\theta = 0^\circ$. Les mêmes hypothèses peuvent être faites dans ce cas.

RUBIS DOPES AU NICKEL

Les rubis contiennent souvent du nickel en impureté. Aussi, étudions-nous son influence sur le temps de relaxation de Cr^{3+} .

Dans les cristaux d'alumine dopée au nickel, celui-ci se présente sous forme de Ni^{2+} et Ni^{3+} .

1. - R.P.E. de Ni^{2+} et Ni^{3+} dans l'alumine :

a) Rappel de la R.P.E. de Ni^{2+} dans l'alumine (97) :

L'état fondamental de l'ion Ni^{2+} de configuration $3d^8$ est un état ${}^3F_4$ avec un spin $S = 1$. Les deux sites de Ni^{2+} sont équivalents.

La décomposition des niveaux par le champ cristallin est schématisée sur la figure 123.

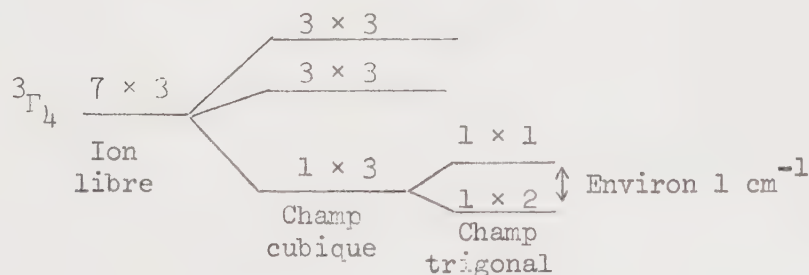


Figure : 123

L'hamiltonien de spin peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \beta H S_z \cos \theta + \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H \sin \theta \left[S_- e^{i\phi} + S_+ e^{-i\phi} \right]$$

avec : $g_{\parallel} = 2,1957 \pm 0,0013$

$g_{\perp} = 2,1859 \pm 0,0013$

$$D = - [1,3287 + \alpha T^2] \text{ cm}^{-1}$$

D varie avec T (la valeur de α est très faible).

Pour $\theta = 0$ les niveaux sont représentés sur la figure 124.

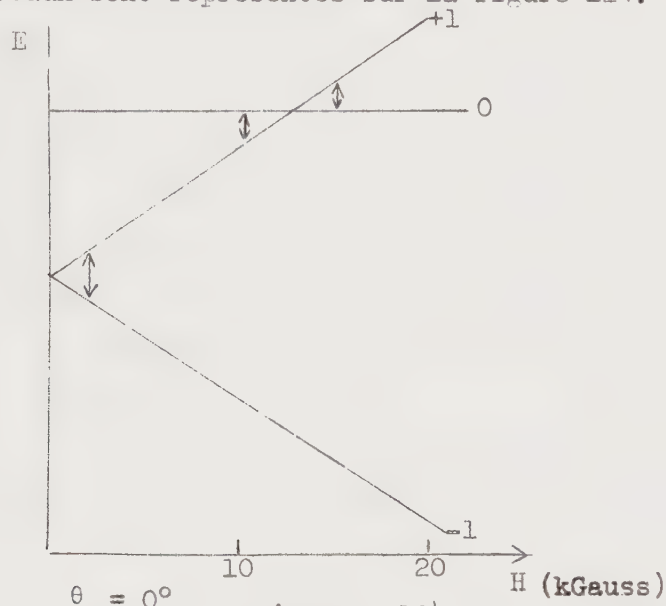


Figure : 124

En bande X, on observe la raie $-1 \longleftrightarrow +1$ pour $\theta = 0^\circ$ ($\Delta M = 2$). La variation du champ magnétique de résonance pour cette transition, en fonction de l'orientation, est donnée sur la figure 125. Les raies $0 \longleftrightarrow 1$ correspondent à des champs magnétiques supérieurs à 10 kgauss.

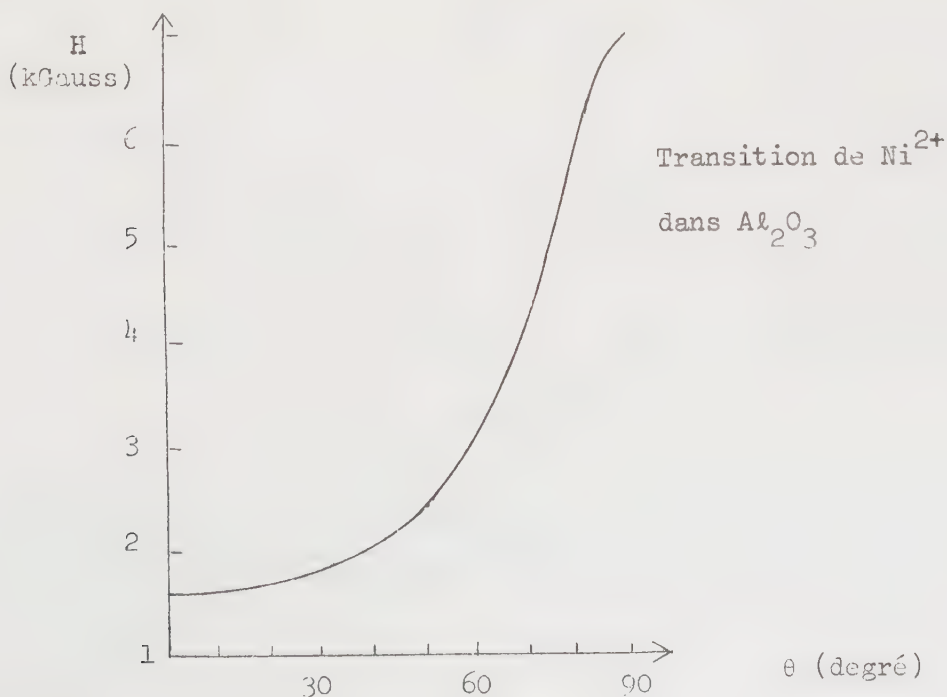


Figure : 125

b) Etude de Ni^{3+} dans l'alumine :

L'ion Ni^{3+} de configuration $3d^7$ est isoélectrique de Co^{2+} . Mais ces deux ions n'ont pas le même état fondamental. En effet (98), s'ils sont dans un entourage identique d'atomes, celui dont la charge est la plus grande est soumis à une interaction plus intense de la part du champ cristallin. On trouve expérimentalement que la distance entre le niveau fondamental et le premier excité, dans un champ cubique pour un ion trivalent, peut être de 50 à 100 % supérieure à celle de l'ion isoélectrique divalent.

L'état fondamental de Ni^{3+} est un doublet orbital, de spin $S = \frac{1}{2}$, alors que l'état fondamental de Co^{2+} est un triplet orbital, de spin $S = \frac{3}{2}$.

La figure 126 montre l'ordre de remplissage des électrons d sur les orbitales t_2 et e dans le cas d'un champ cristallin faible (Co^{2+}) et dans le cas d'un champ cristallin fort (Ni^{3+}).

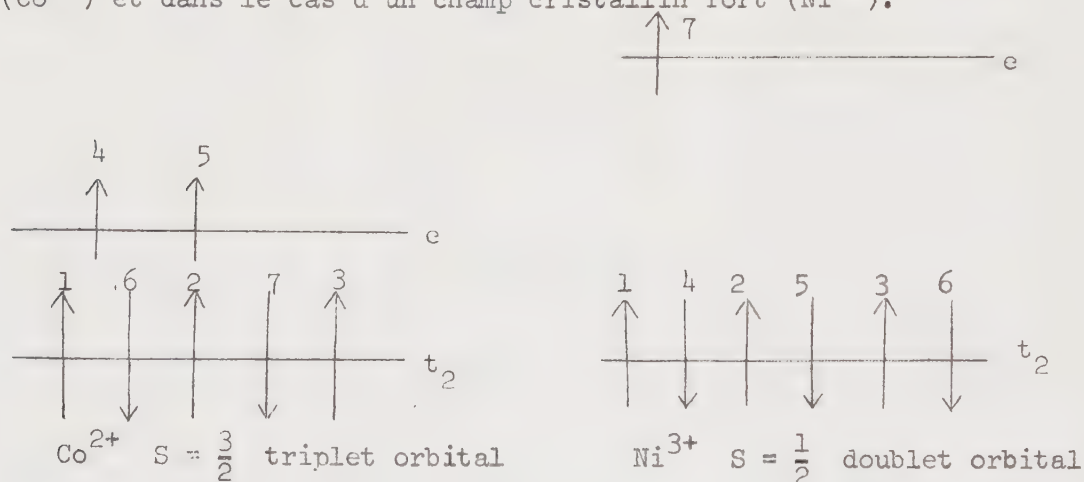


Figure : 126

L'état fondamental de Ni^{3+} correspond à un seul électron e non apparié ayant une dégénérescence orbitale double qui n'est levée ni par le couplage spin-orbite, ni par le champ trigonal. On observe un effet Jahn-Teller.

De la température ordinaire jusqu'à environ 50 °K, il existe une seule raie isotrope correspondant à un facteur g égal à 2,146. A 4,2 °K le spectre est constitué de plusieurs composantes. Geschwind et Remeika en trouvent quatre et même plus lorsque les échantillons sont très dilués.

2. Relaxation de Cr^{3+} dans les rubis dopés au nickel :

a) Concentration des échantillons étudiés :

Echantillon n°	Concentration en chrome	Concentration en nickel
(I 1) $54 \frac{1}{8}$ 2,5	66×10^{-6}	30×10^{-6}
(II 1) $54 \frac{1}{4}$ 2,5	120 "	30 "
(II 2) $54 \frac{1}{4}$ 5	135 "	50 "
(III 1) $54 \frac{1}{2}$ 0,5	250 "	14 "
(III 2) $54 \frac{1}{2}$ 2,5	242 "	20 "
(III 3) $54 \frac{1}{2}$ 5	250 "	60 "
(III 4) $54 \frac{1}{2}$ 10	240 "	110 "

Ils sont classés en trois groupes suivant la concentration en chrome.

Pour le groupe I	:	c_{Cr}	=	66×10^{-6}
II	:	c_{Cr}	≈	125×10^{-6}
III	:	c_{Cr}	≈	250×10^{-6}

b) Largeurs des raies de Cr^{3+} pour le groupe III :

La largeur de la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} pour $\theta = 0^\circ$ ($-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$) varie très peu. Mais elle augmente avec la concentration du nickel pour les autres orientations (Figure : 127).

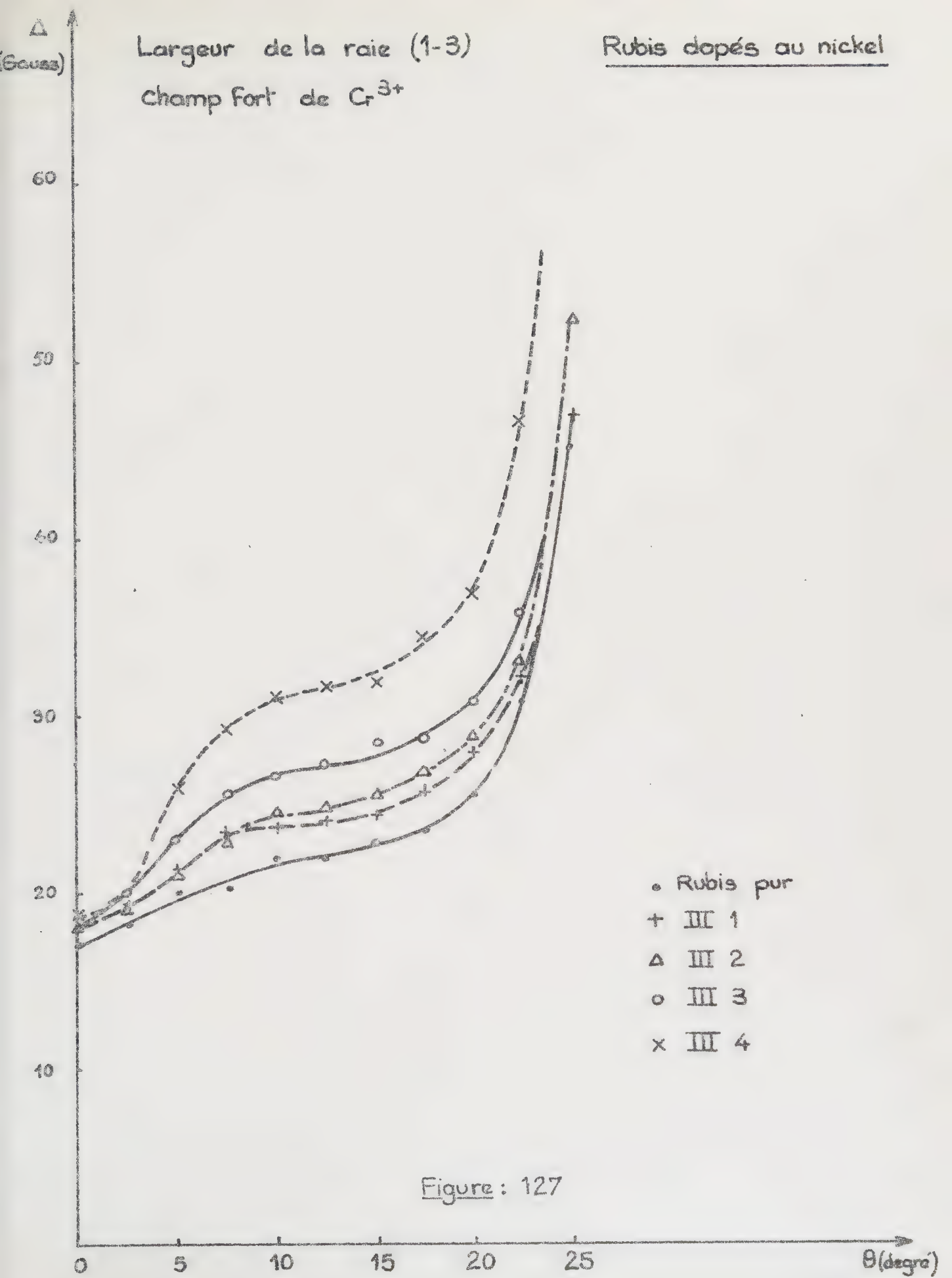
Celle de la raie (1 - 3) champ faible, quand $\theta = 0^\circ$, croît avec la teneur en nickel (Figure : 128) . Dans tous les cas étudiés la raie a une forme presque gaussienne (Figure : 129).

L'élargissement des raies (1 - 3) de Cr^{3+} est probablement dû soit à une interaction de Cr^{3+} avec le nickel ou avec des défauts de charges, soit à l'augmentation de la structure mosaïque ou des déformations provoquées par la présence du nickel.

Dans le cas du groupe III, la largeur de la raie (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} lorsque $\theta = 0^\circ$ est une fonction linéaire de la concentration du nickel (Figure : 130).

c) Etude d'un cristal de corindon dopé au nickel :

Le cristal étudié à une concentration de nickel égale à 140×10^{-6} . Nous avons détecté la raie de Ni^{2+} . Aux températures de l'hélium liquide, lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe cristallin, nous observons une raie qui a été attribuée à Ni^{3+} . Si l'on fait varier l'orientation, elle se sépare en trois composantes. Le champ correspondant au centre des raies est indépendant de l'orientation.



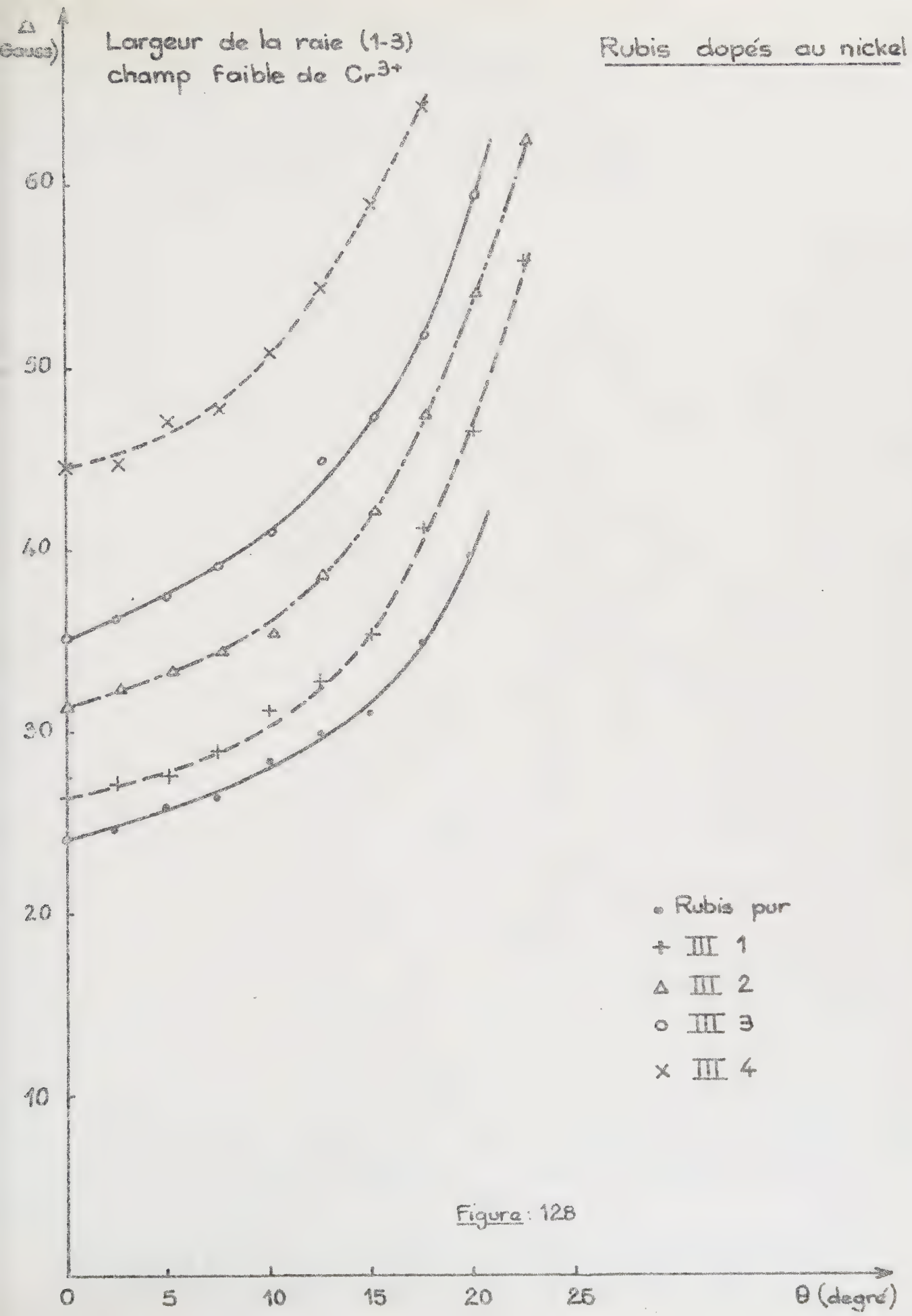


Figure : 128

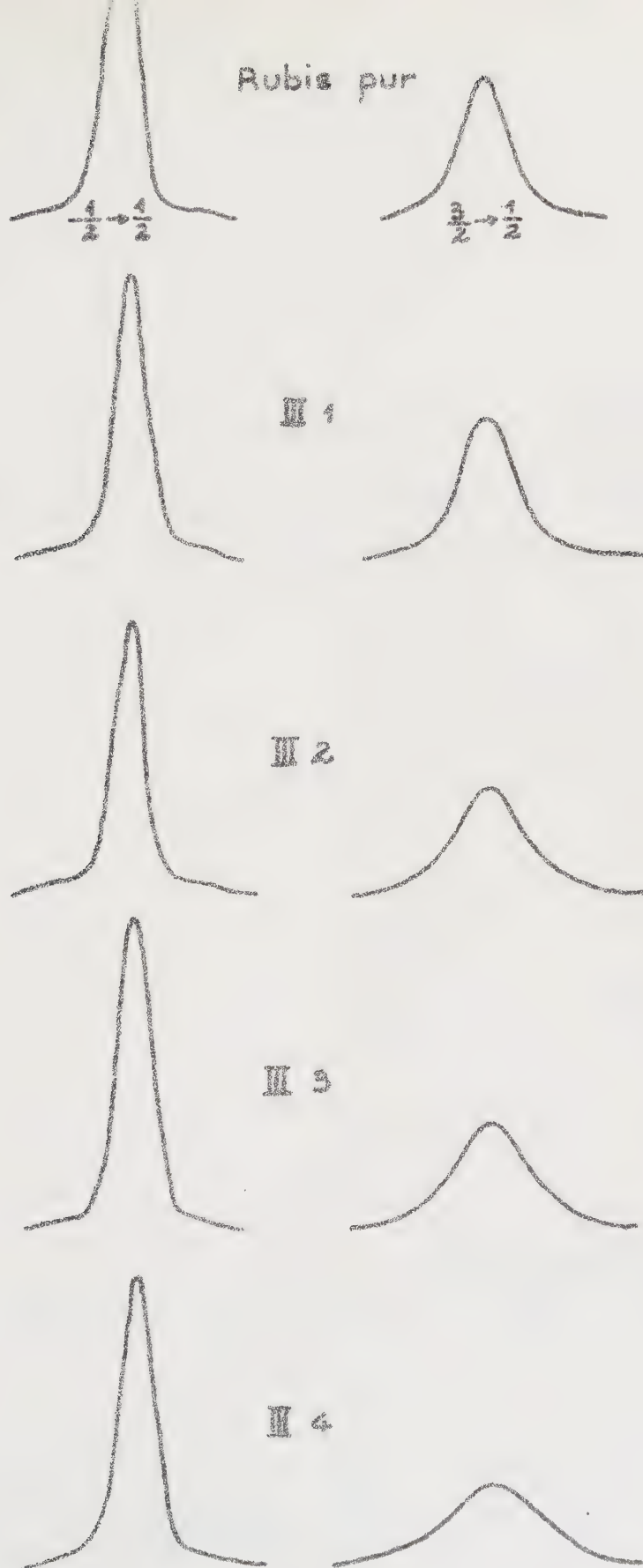


Figure : 129

Raies $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ pour $\theta = 0^\circ$ de Cr^{3+} dans les rubis dopés au nickel. (groupe III concentration en Cr^{3+} : $250 \cdot 10^{-6}$)

▲ Rapport de la largeur de la raie $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ pour $\theta = 0$ de C_r^{3+} dans les rubis dopés au nickel du groupe III à celle du rubis pur ayant la même concentration en chrome.

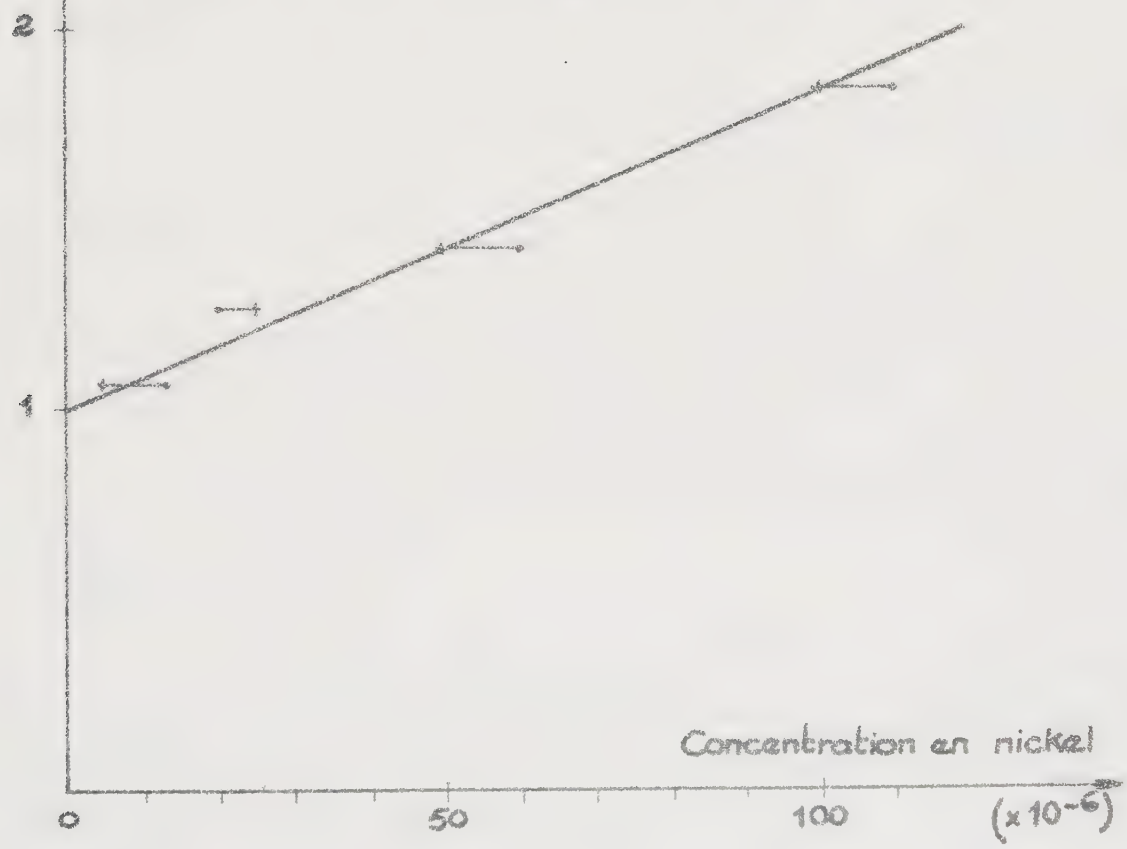


Figure : 130

Nous avons effectué des mesures du temps de relaxation de Ni^{3+} pour des valeurs de la température inférieures à 2 °K lorsque $\theta = 0^\circ$.

A 2 °K, nous obtenons $T_1 = 78 \text{ } \mu\text{s}$. La loi de variation de T_1 avec la température, entre 1,3 et 2 °K, peut être représentée par T^{-2} ou $\exp(-\frac{4}{T})$ (Figure : 131).

d) Temps de relaxation de Cr^{3+} en un point de croisement

avec Ni^{2+} :

La raie de Ni^{2+} croise celle correspondant à la transition (1 - 2) de Cr^{3+} , lorsque le champ magnétique fait avec l'axe du cristal un angle de 50° . En ce point, nous n'avons pas trouvé de variation du temps de relaxation de Cr^{3+} .

e) Variation du temps de relaxation de la transition (1 - 3)

champ fort de Cr^{3+} avec l'orientation :

Comme dans les autres cas des rubis dopés avec Fe^{3+} et V^{3+} la partie non exponentielle du signal de relaxation, aussitôt après la saturation, est plus importante que pour les rubis purs.

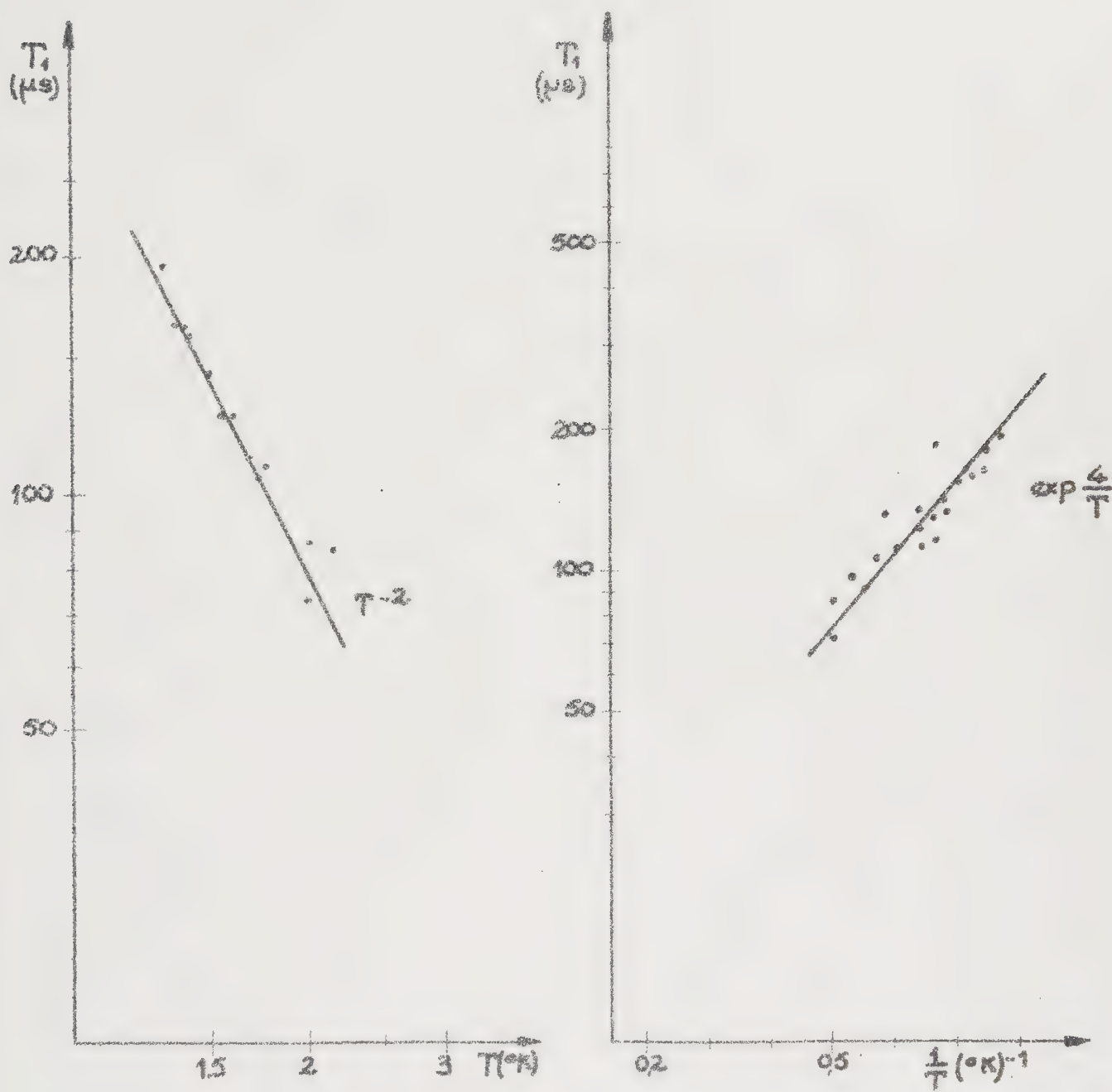
- Minimum du temps de relaxation de Cr^{3+} au point de croisement des

raies de Cr^{3+} et Ni^{3+} :

La fréquence de la transition de Ni^{3+} est égale à celle de la transition (1 - 3) de Cr^{3+} lorsque $\theta \approx 9,7^\circ$. En ce point, on observe un minimum très accentué (même dans le cas des faibles concentrations en nickel) du temps de relaxation de Cr^{3+} . La figure 132 montre les variations de T_1 avec θ pour les échantillons I 1 , II 1 , II 2 , et III 3.

- Influence du nickel sur la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} :

On peut remarquer pour le cristal I 1, très peu concentré en chrome, un minimum quand $\theta = 17^\circ$ correspondant à la cross relaxation à trois spins de Cr^{3+} .



Temps de relaxation de Ni^{3+}

Figure : 131

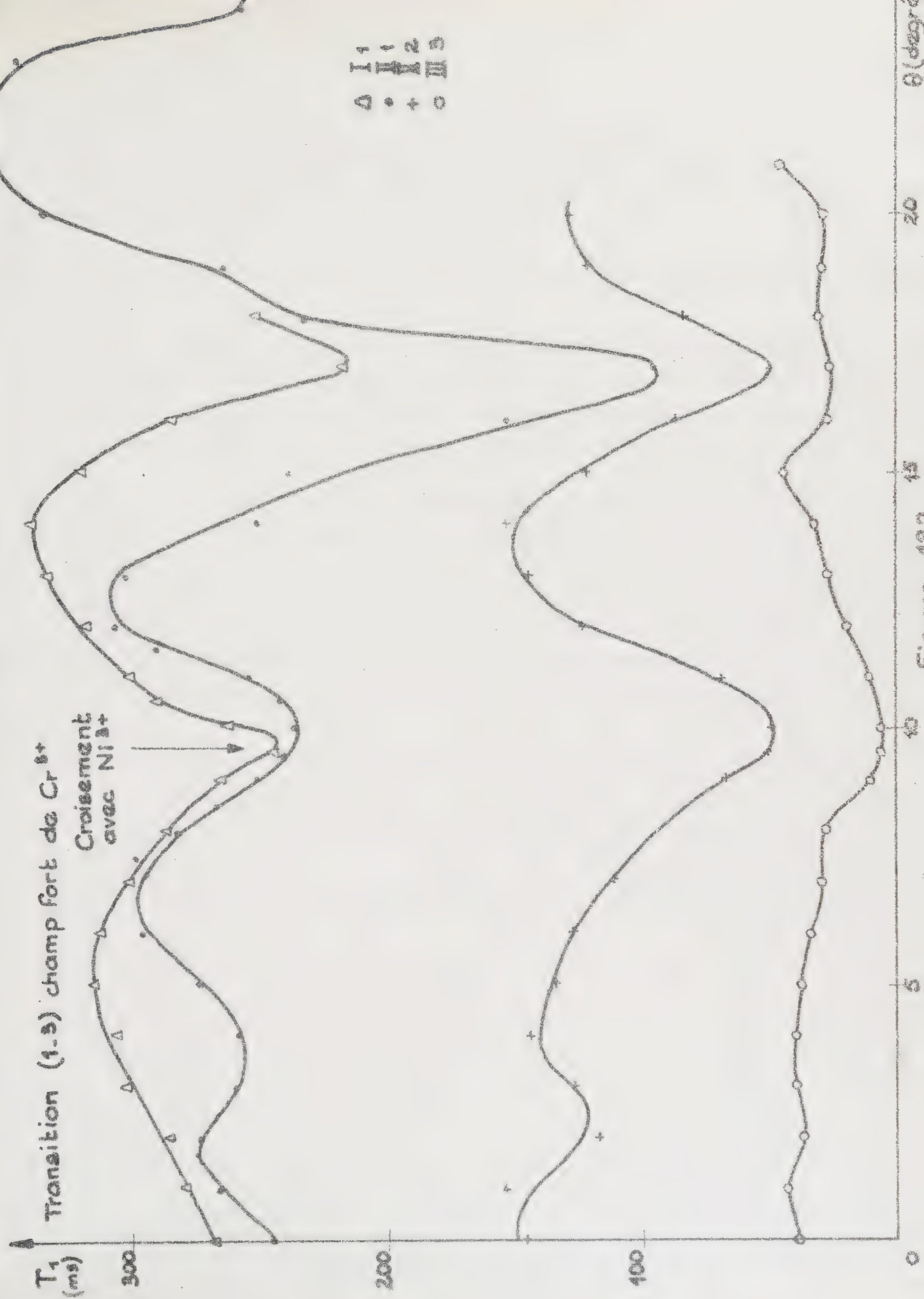


Figure : 132

Ce minimum est très peu visible pour le "rubis pur" de même concentration en Cr^{3+} (70×10^{-6}) (Figure : 47) . La présence du nickel favorise ce processus de cross relaxation harmonique.

- Diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} pour toutes les orientations :

L'introduction de nickel dans les cristaux provoque aussi une diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} pour des orientations quelconques (sauf dans le cas des rubis contenant très peu de nickel). La valeur de T_1 pour Cr^{3+} , dépend fortement des concentrations de nickel et de chrome.

Pour les différents échantillons, le tableau suivant donne T_1 pour la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0^\circ$ et au point de croisement $\theta = 9,7^\circ$, et pour celle correspondant à la transition (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0^\circ$. Par exemple on voit que, dans le cas du cristal III 3 de concentrations $c_{\text{Cr}} = 250 \times 10^{-6}$ et $c_{\text{Ni}} = 110 \times 10^{-6}$, les temps de relaxation des deux raies, lorsque $\theta = 0^\circ$, sont environ 100 fois plus courts que ceux correspondant au rubis pur de même concentration en chrome

Echantillon	T_1 (ms)	T_1 (ms)	T_1 (ms)
n°	(1-3) Champ fort	(1-3) Champ fort	(1-3) Champ faible
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 9,7^\circ$	$\theta = 0^\circ$
I 1	270	240	780
II 1	245	235	660
II 2	140	48	537
III 1	170		340
III 2	64		115
III 3	40	5,4	95
III 4	2,5	0,3	7

Temps de relaxation de Cr^{3+} à $4,2^\circ\text{K}$

f) Variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la

température :

- Point de croisement de Cr^{3+} et de Ni^{3+} - $\theta \approx 9,7^\circ$:

Les cristaux II 1, II 2, III 3, et III 4 donnent tous, dans ce cas, une loi voisine de T^{-1} (Figures : 133 et 134).

Mais, plus les concentrations sont élevées, moins le signal de relaxation, photographié sur l'oscillographe, a la forme d'une seule exponentielle. Pour l'échantillon III 4, les mesures sont moins précises que pour les autres cristaux. En effet, la pente de la courbe de relaxation, tracée en coordonnées semi-logarithmiques, varie avec le temps. Aussi, est-il assez difficile de déterminer la constante de temps la plus longue, à la fin de la relaxation, pour cette orientation.

La formule de Nisida appliquée dans ce cas de cross relaxation ne donne pas des résultats satisfaisants. Pour les échantillons III 3 et III 4, de même concentration en chrome, nous trouvons : $-\frac{\mu(\text{III } 3)}{\mu(\text{III } 4)} = 7$, ce qui est bien égal à l'inverse du rapport de leurs teneurs en ions Ni^{3+} , déterminées à partir des surfaces des raies de R.P.E. (Les dosages effectués par les différents laboratoires donnent les concentrations totales des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} contenus dans les cristaux). Mais les valeurs calculées de T_{CrNi} n'expliquent pas la dépendance en température observée.

- Raie (1 - 3) champ fort quand $\theta = 0^\circ$:

La figure 135 montre les courbes $\log T_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les cristaux II 1, II 2, III 3 et III 4 dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} quand $\theta = 0^\circ$.

La variation de T_1 pour le cristal III 4 est en $\exp\left(\frac{5,5}{T}\right)$ dans tout le domaine de température étudié.

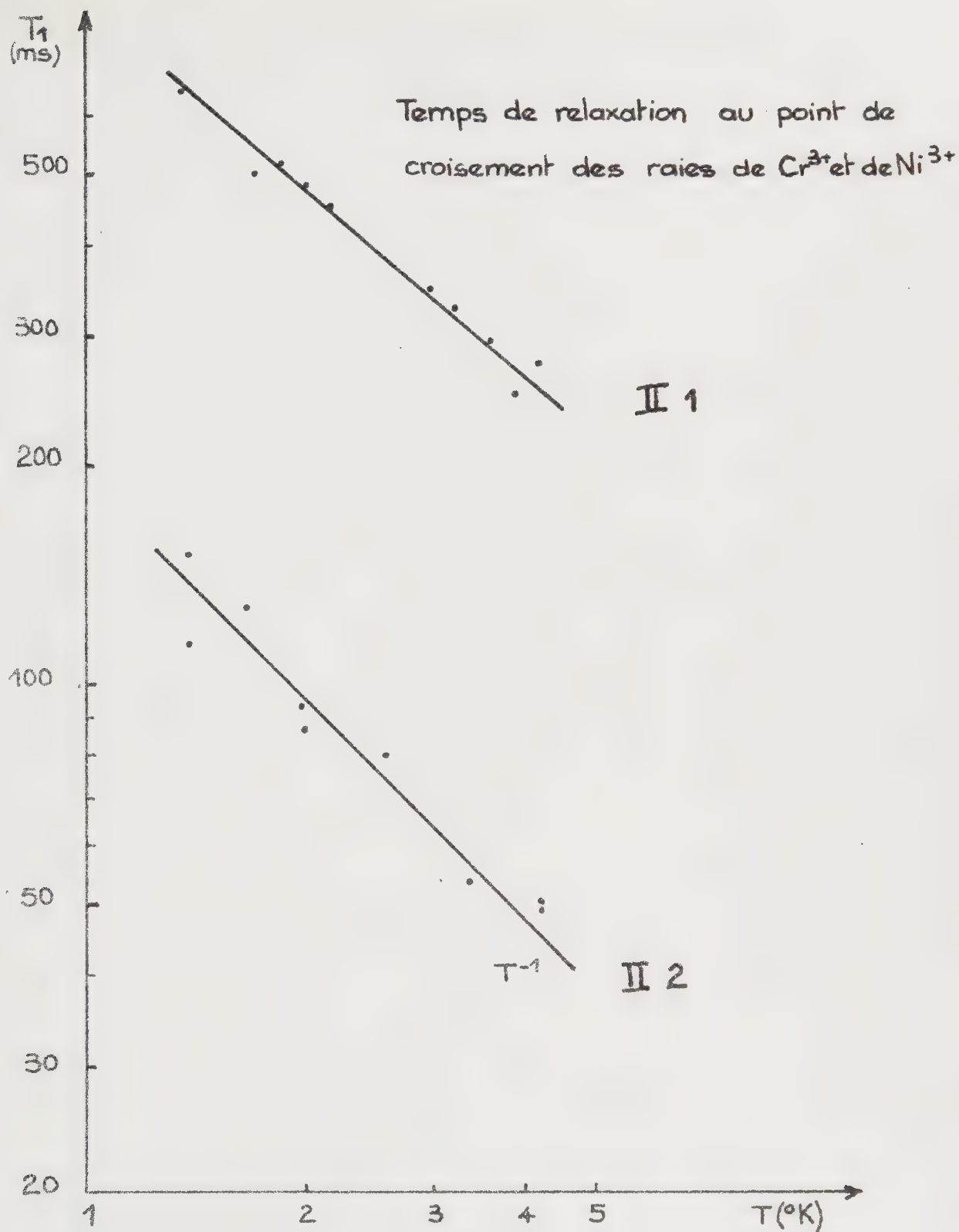


Figure : 133

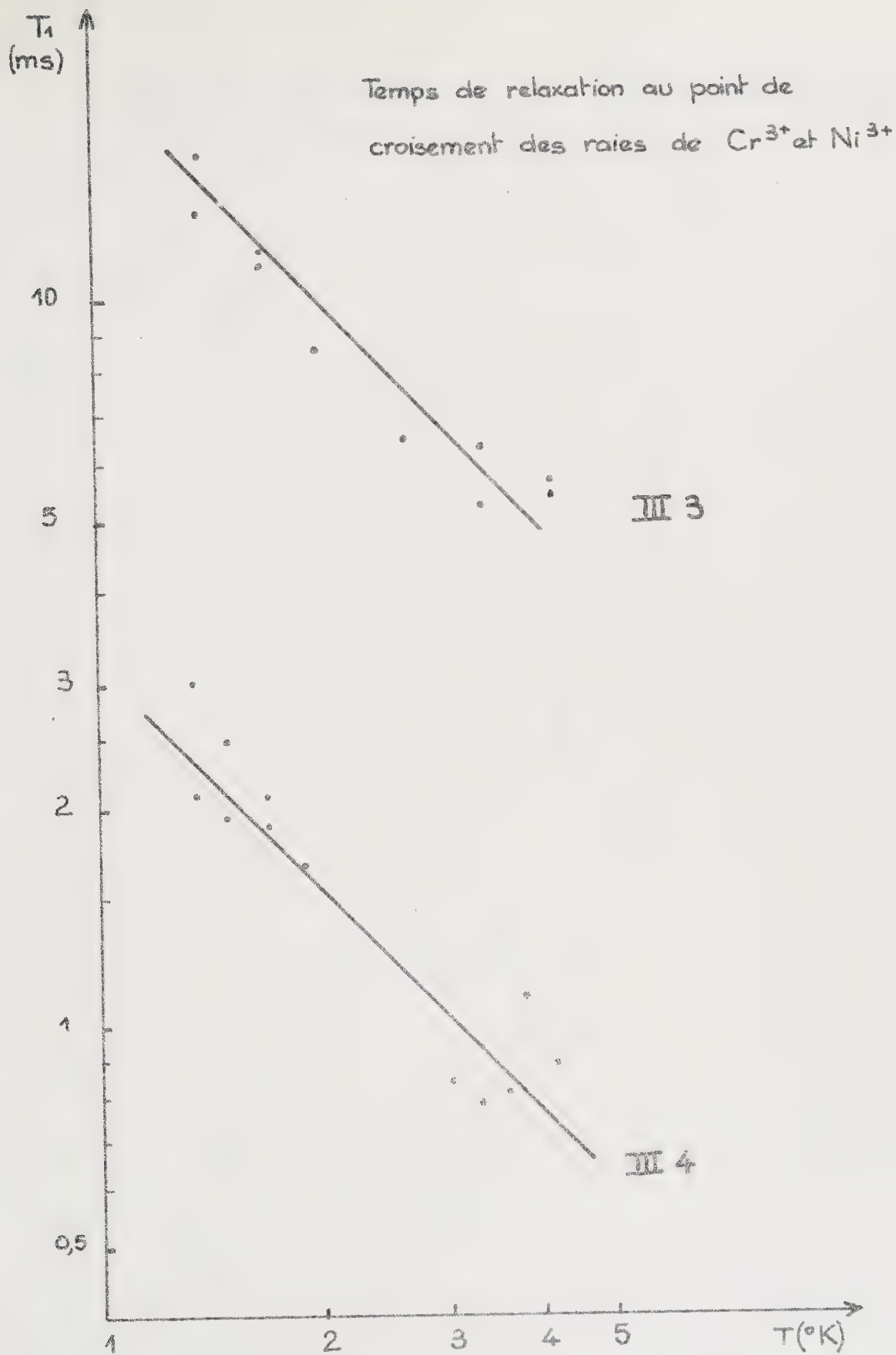


Figure : 134

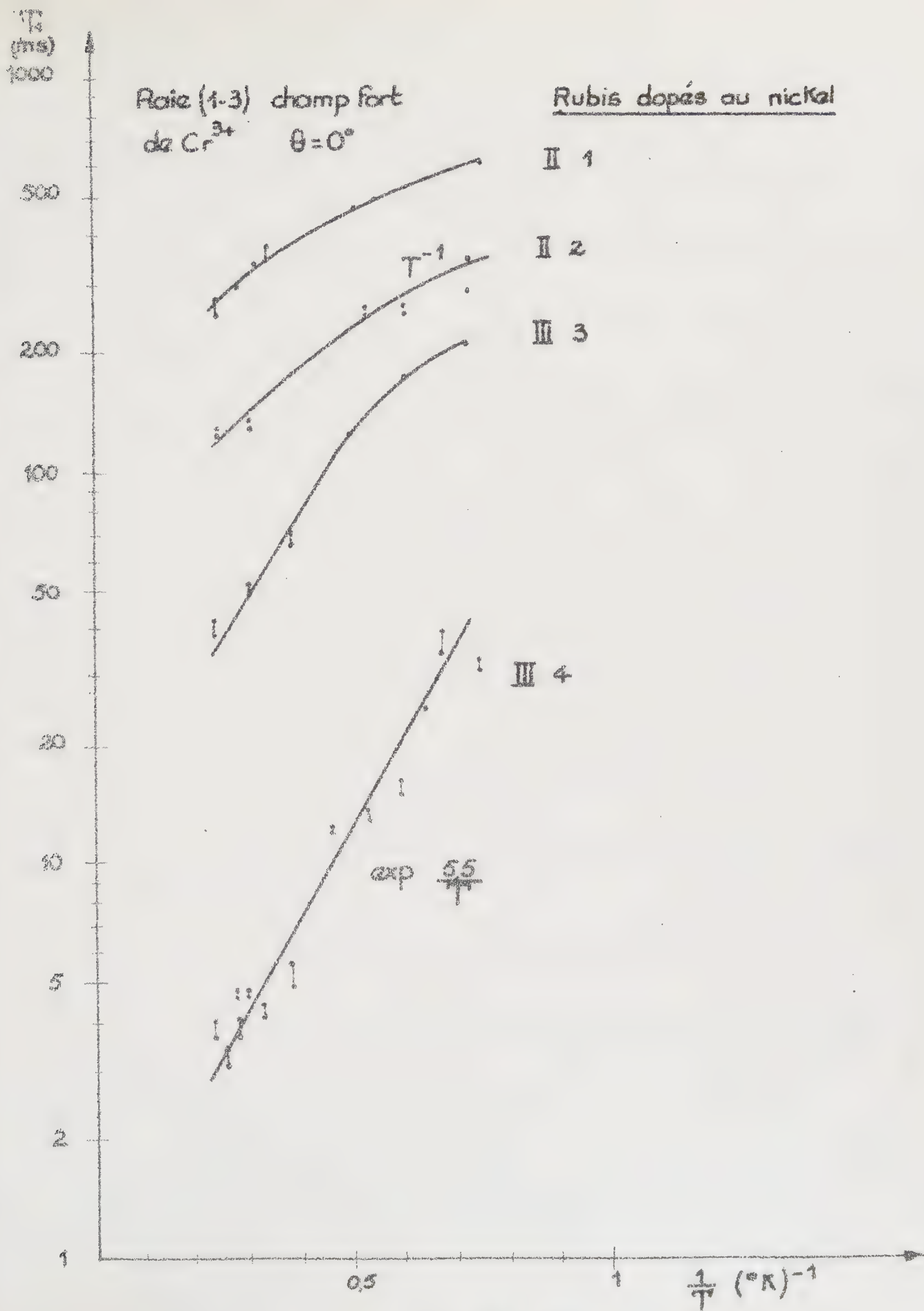


Figure : 135

Le rubis III 3, moins concentré en nickel, présente la même loi lorsque T est compris entre 2 °K et 4,2 °K. Aux plus basses températures, la courbe se rapproche de la représentation de la fonction T^{-1} .

Les échantillons II 1 et II 2 donnent sensiblement la variation en T^{-1} du processus à un phonon.

- Raie (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0^\circ$:

=====

Pour les deux échantillons étudiés, III 3 et III 4, les plus concentrés en nickel et en chrome, T_1 varie aussi comme $\exp(-\frac{5,5}{T})$ (Figure : 136).

3. Mécanismes de relaxation pouvant intervenir :

=====

Cette loi en $\exp(-\frac{5,5}{T})$ suggère un processus de relaxation faisant intervenir un niveau à environ $3,9 \text{ cm}^{-1}$ de ceux de Cr^{3+} .

Les premiers niveaux excités de Ni^{3+} et de Ni^{2+} sont à des distances bien supérieures.

L'écartement entre les niveaux "d'inversion" Jahn-Teller de Ni^{3+} est inférieur à un quantum hyperfréquence (99).

Ce niveau contribuant à la relaxation peut appartenir à une paire ou à une triade d'ions.

Dans ce cas, le mécanisme de relaxation peut être l'un des suivants :

a) Cross relaxation avec une transition entre deux niveaux

d'un groupe d'ions distants d'environ $3,9 \text{ cm}^{-1}$ de ceux de Cr^{3+} :

Les niveaux envisagés sont au-dessus de ceux des ions Cr^{3+} seuls. Leurs populations varient en $\exp(-\frac{5,5}{T})$. Le temps de relaxation de la paire ou de la triade considérée dépend très peu de la température.

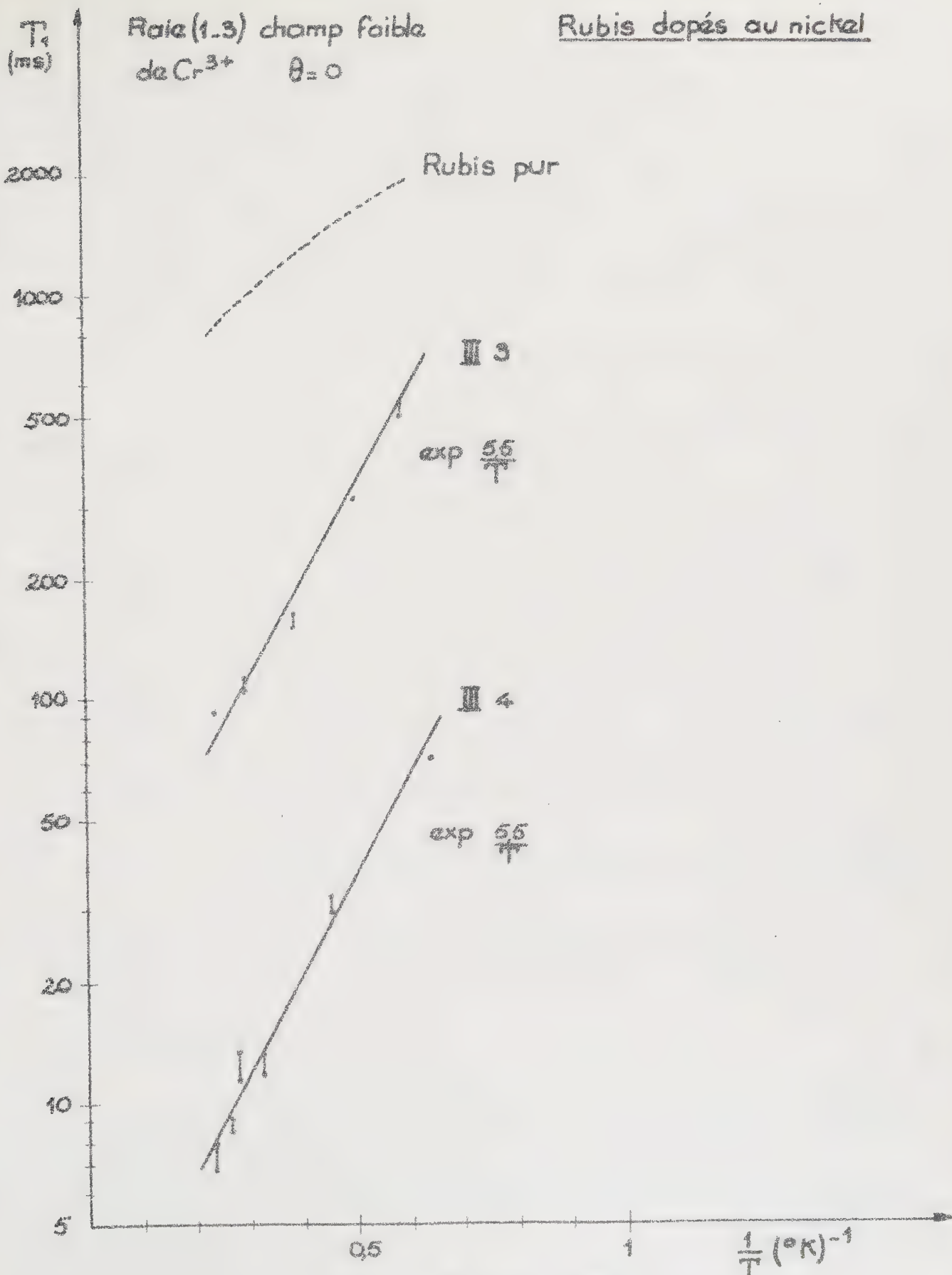


Figure : 136

Il y a une analogie avec la relaxation de Cr^{3+} aux points de croisement des raies de V^{3+} . On mesure le temps de cross relaxation qui est inversement proportionnel à la population des niveaux excités.

Les niveaux envisagés sont au-dessous de ceux des ions Cr^{3+} seuls. Dans ce cas, on peut supposer un passage rapide de l'énergie de Cr^{3+} au groupe d'ions puis un phénomène de relaxation de celui-ci, avec le réseau, par processus Orbach.

b) Relaxation simultanée de Cr^{3+} et d'un groupe d'ions :

Le mécanisme serait alors identique à celui étudié pour une orientation quelconque, dans les rubis dopés au vanadium.

Il est donc intéressant de savoir si la loi en $\exp(-\frac{5,5}{T})$, obtenue pour les deux raies (1 - 3) de Cr^{3+} lorsque $\theta = 0^\circ$, est isotrope en dehors du domaine de cross relaxation avec les transitions de Ni^{3+} . En effet, si la variation avec la température du temps de relaxation de Cr^{3+} est indépendante de l'orientation, il est possible de retenir l'hypothèse de la relaxation simultanée. Mais dans ce cas, la cross relaxation avec une paire ou une triade ne peut être supposée responsable du résultat obtenu, que si l'on trouve un groupe d'ions possédant une disposition de niveaux identique à celle des niveaux de Cr^{3+} .

4. - Evolution de la dépendance de T_1 avec T quand l'orientation

varie, dans le cas de l'échantillon numéro III 4, pour la raie (1 - 3)

champ fort de Cr^{3+} :

Nous avons donc étudié, pour diverses orientations, la variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la température, dans le cas de la transition (1 - 3) champ fort, pour le cristal III 4.

Les figures 137 à 143 montrent les résultats obtenus pour sept valeurs de l'angle θ .

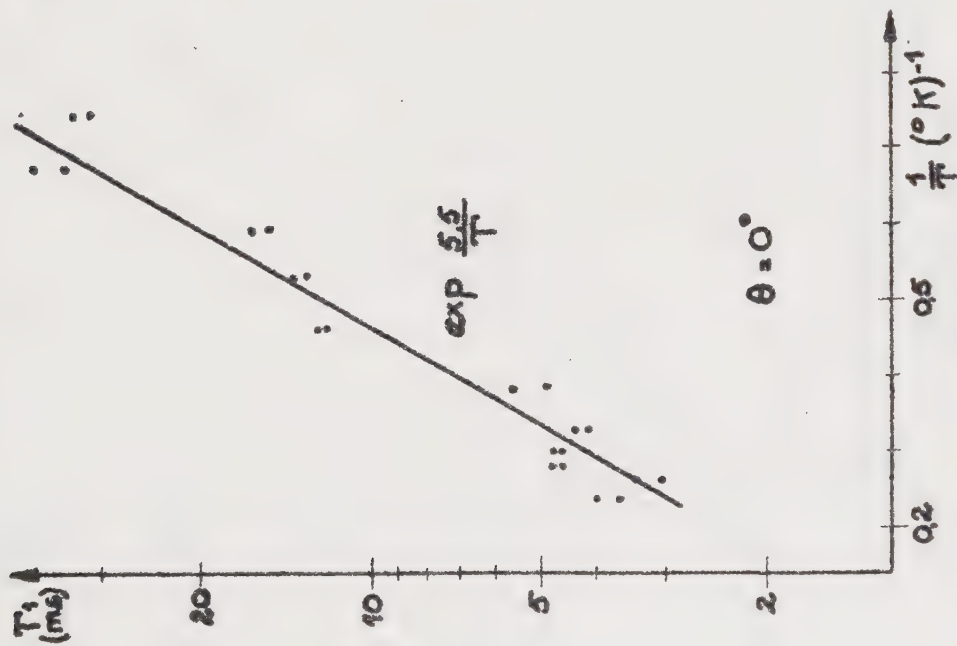


Figure 137

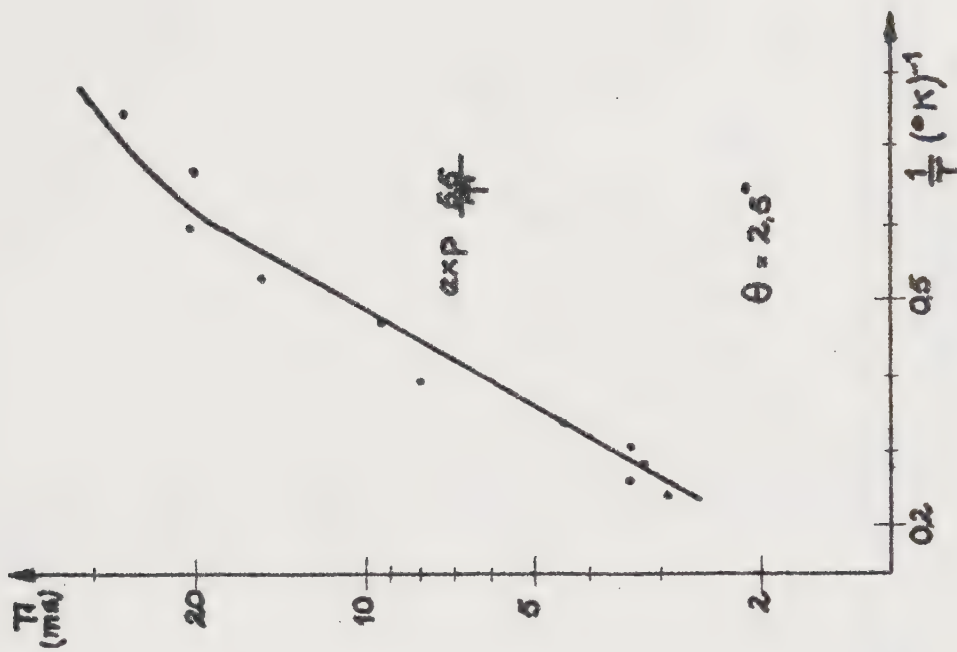


Figure 138

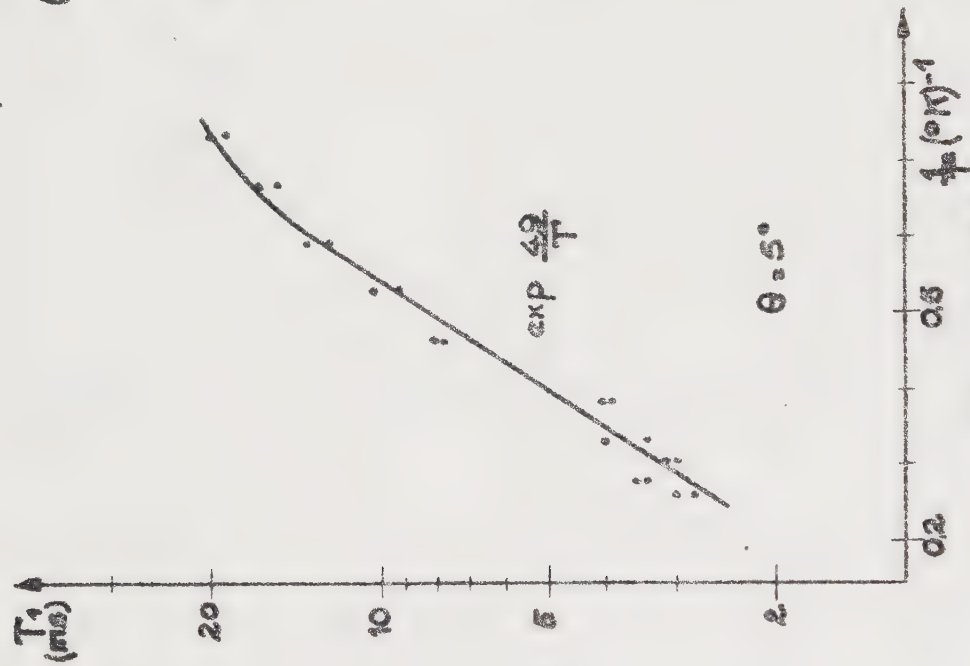


Figure : 139

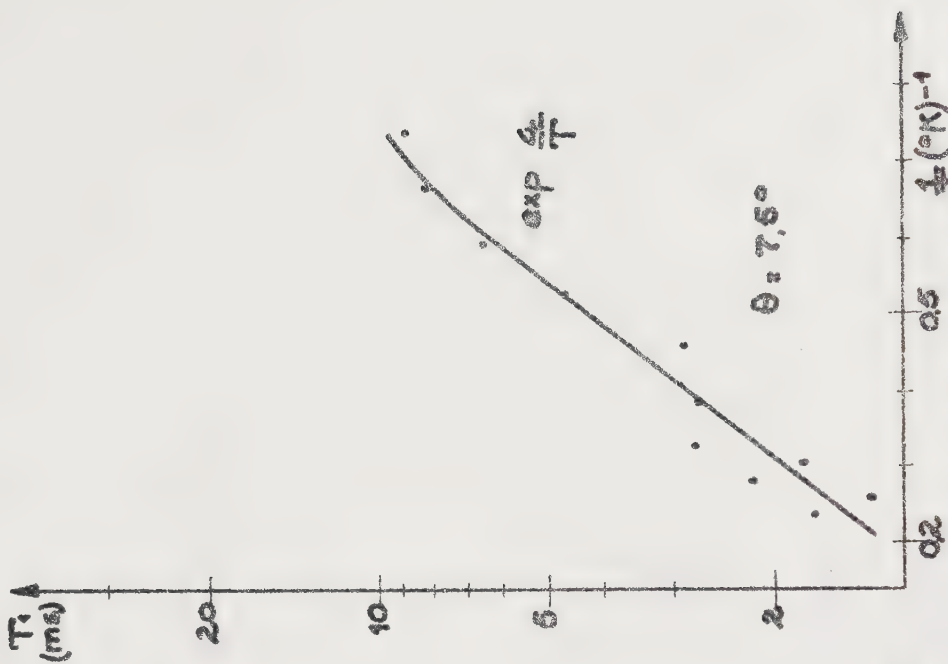


Figure : 140

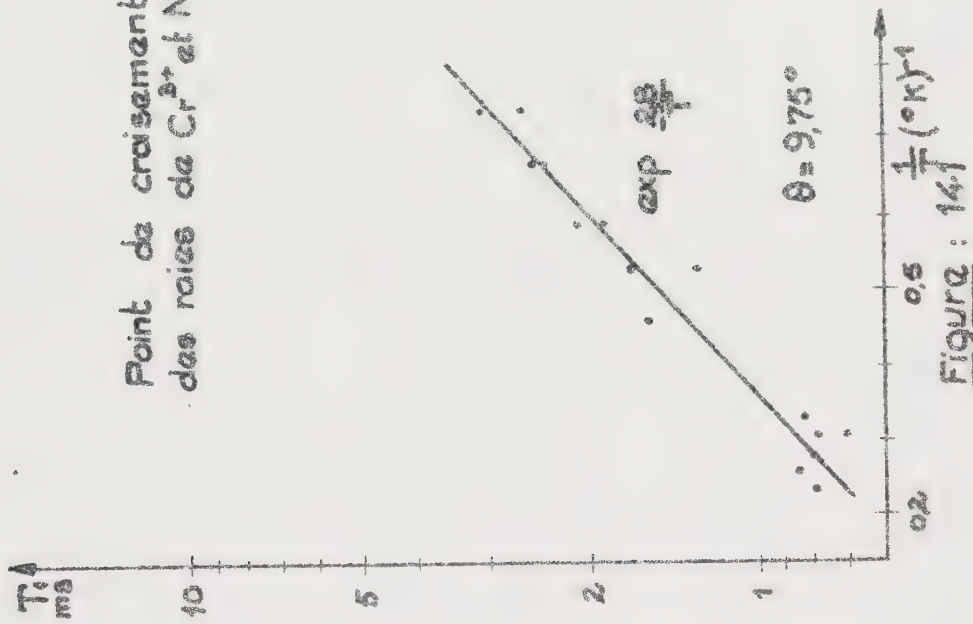


Figure 14.1

Point de croisement
des raies de Cr^{3+} et Ni^{3+} .

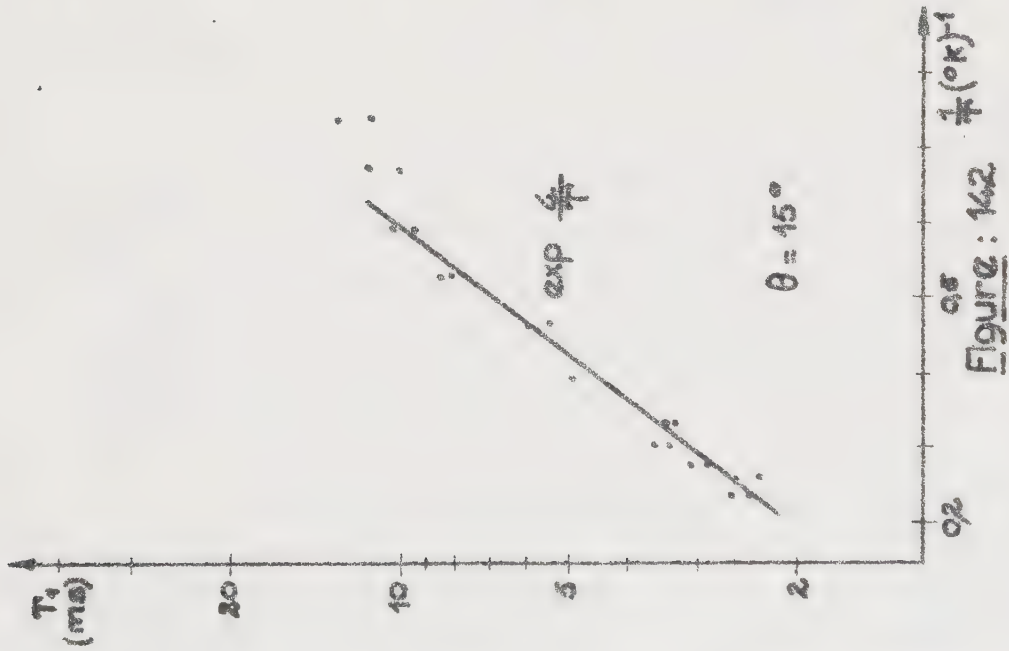


Figure: 142

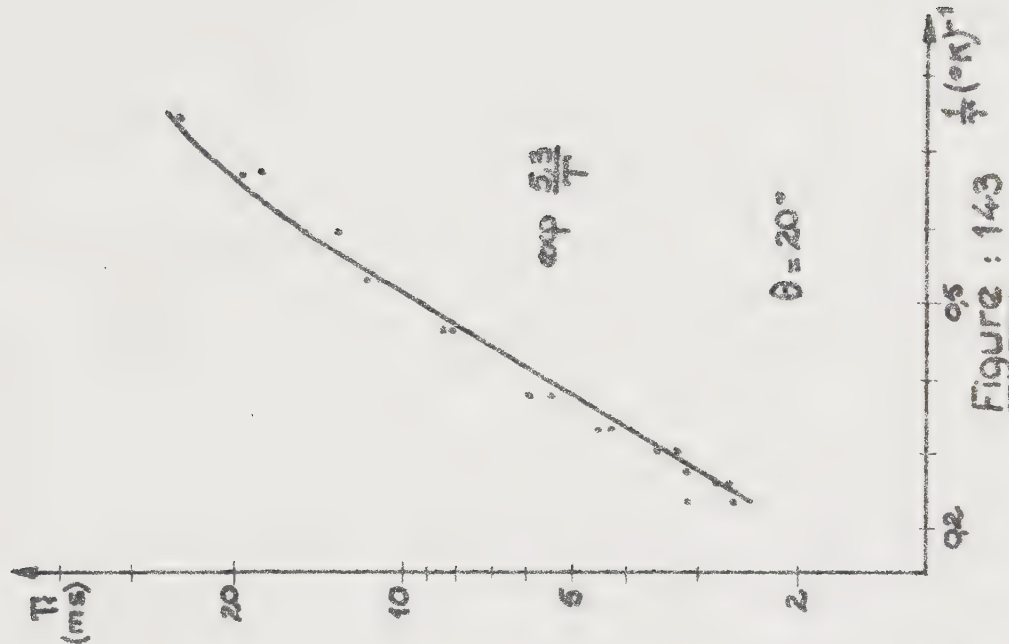


Figure: 143

La loi est en $\exp(-\frac{5,5}{T})$ lorsque $\theta = 0^\circ, 2,5^\circ$ et 20° , c'est-à-dire loin du croisement des raies de Cr^{3+} et Ni^{3+} qui se produit à $9,7^\circ$. La dépendance en température devient de moins en moins rapide à mesure que θ tend vers $9,7^\circ$. Dans ce cas elle est d'environ $\exp(-\frac{2,8}{T})$. Pour les orientations intermédiaires, la variation est en $\exp(-\frac{4,9}{T})$ lorsque $\theta = 5^\circ$ et en $\exp(-\frac{4}{T})$ quand $\theta = 7,5^\circ$ et $\theta = 15^\circ$.

Ces relations, sous la forme : $\exp(-\frac{4}{T})$ ou $\exp(-\frac{2,8}{T})$ (soit approximativement T^{-1} pour la dernière) n'ont sans doute pas de signification physique, mais nous les donnons pour traduire la variation de la loi $T_1(T)$ dans la région de cross relaxation des transitions de Cr^{3+} et de Ni^{3+} .

Elles conduisent au résultat suivant : la diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} au point de croisement avec la raie de Ni^{3+} s'accroît quand la température diminue. Les courbes donnant T_1 en fonction de θ sont tracées sur la figure 144 pour diverses valeurs de T . Leur dissymétrie est probablement due au phénomène de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , qui se produit lorsque $\theta = 17^\circ$.

Une autre conclusion découle de cette série de mesures : en dehors du domaine de cross relaxation avec Ni^{3+} , la dépendance du temps de relaxation avec la température paraît être isotrope. Elle peut être décrite par une loi en $\exp(-\frac{5,5}{T})$, pour la raie (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} dans l'échantillon le plus concentré en chrome et en nickel. Rappelons que nous trouvons cette même dépendance en T pour la raie (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0^\circ$.

Ce résultat permet d'envisager, soit un mécanisme de relaxation simultanée de Cr^{3+} , d'un "cluster", soit de cross relaxation avec une paire d'ions possédant des niveaux excités ayant la même disposition que ceux de Cr^{3+} . Recherchons si de telles paires peuvent exister.

Soient S_1 et S_2 les opérateurs de spin respectifs des deux ions considérés. Supposons que JS_1S_2 soit très supérieur aux autres termes de l'hamiltonien de spin de la paire.

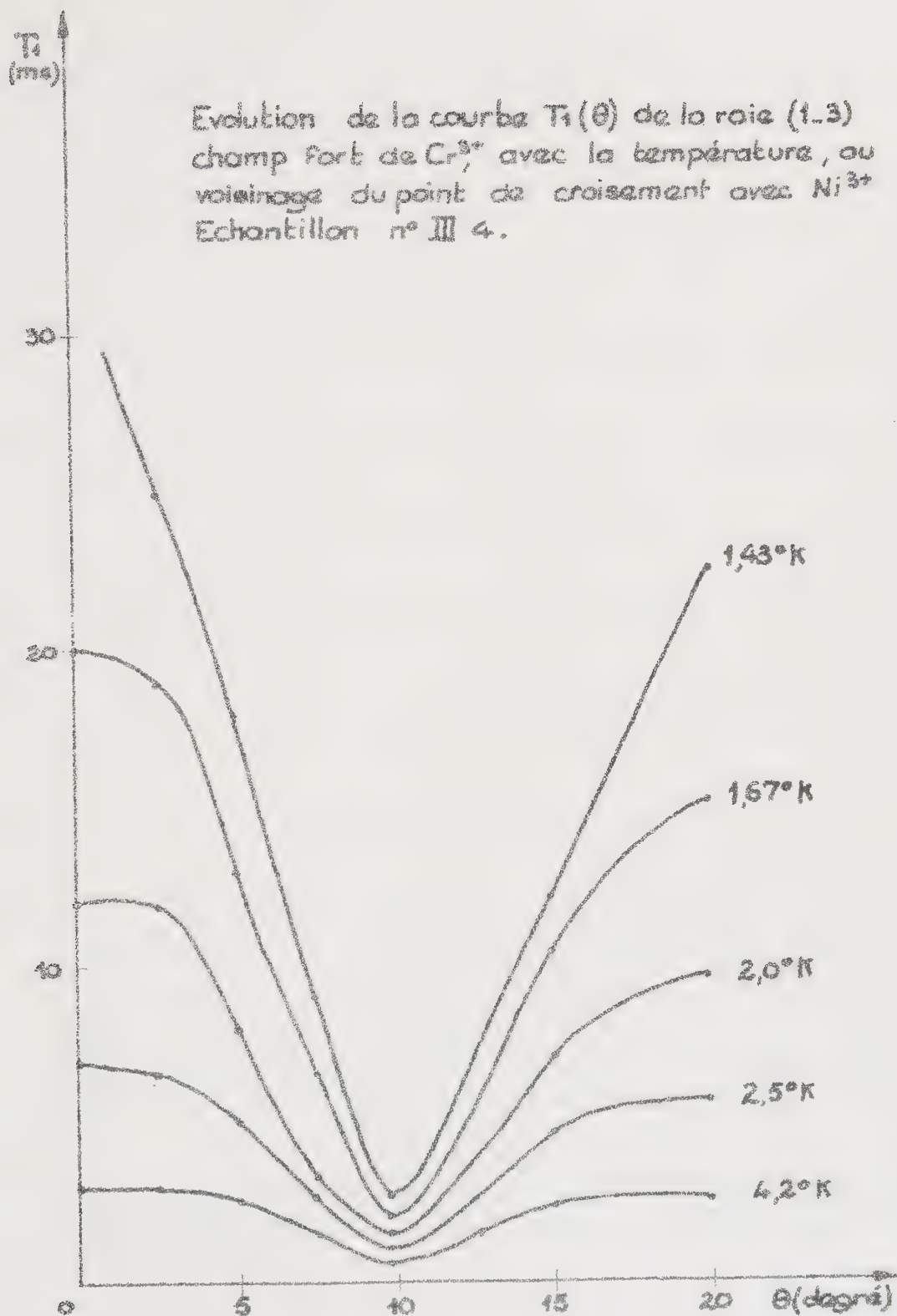


Figure : 144

Un ion Cr^{3+} et un ion Ni^{3+} ne peuvent convenir. En effet, leur couplage donne des états résultants de spins égaux à 2 ou à 1 ($S_1 = \frac{3}{2}$, $S_2 = \frac{1}{2}$). Il n'y a donc pas de possibilité de cross relaxation entre les transitions à l'intérieur de l'un de ces multiplets et celles des ions Cr^{3+} seuls, pour toutes les orientations.

5. - Etude de paires d'ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$:

=====

Dans le cas d'une paire constituée d'un ion Cr^{3+} et d'un ion Ni^{2+} nous avons :

$$S_1 = -\frac{3}{2} \text{ pour } \text{Cr}^{3+}, \quad S_2 = 1 \text{ pour } \text{Ni}^{2+}$$

L'hamiltonien de spin peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{paire}} = & J S_1 S_2 + g_1 \beta H S_1 + g_2 \beta H S_2 + D_1 S_{1z}^2 + D_2 S_{2z}^2 \\ & + \frac{4\beta^2}{r_{12}^3} \left[S_1 S_2 - 3 \frac{(r_{12} S_1) (r_{12} S_2)}{r_{12}^2} \right] \\ & + \text{terme d'échange anisotrope.} \end{aligned}$$

Le couplage $JS_1 S_2$, toujours supposé très grand devant les autres termes, donne des états de spins égaux à: $-\frac{5}{2}$, $-\frac{3}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, correspondant respectivement à des énergies : $-\frac{3}{2} J$, $-J$ et $-\frac{5}{2} J$ (Figure : 145). Si J est positif (avec la convention de signe adoptée), comme dans le cas d'une paire d'ions Cr^{3+} le niveau $-\frac{5}{2}$ est le plus haut.

Nous avons calculé les vecteurs propres de $JS_1 S_2$. Pour la multiplicité $S = -\frac{5}{2}$, ils peuvent s'écrire en fonction des vecteurs de la base $|m_1, m_2\rangle$:

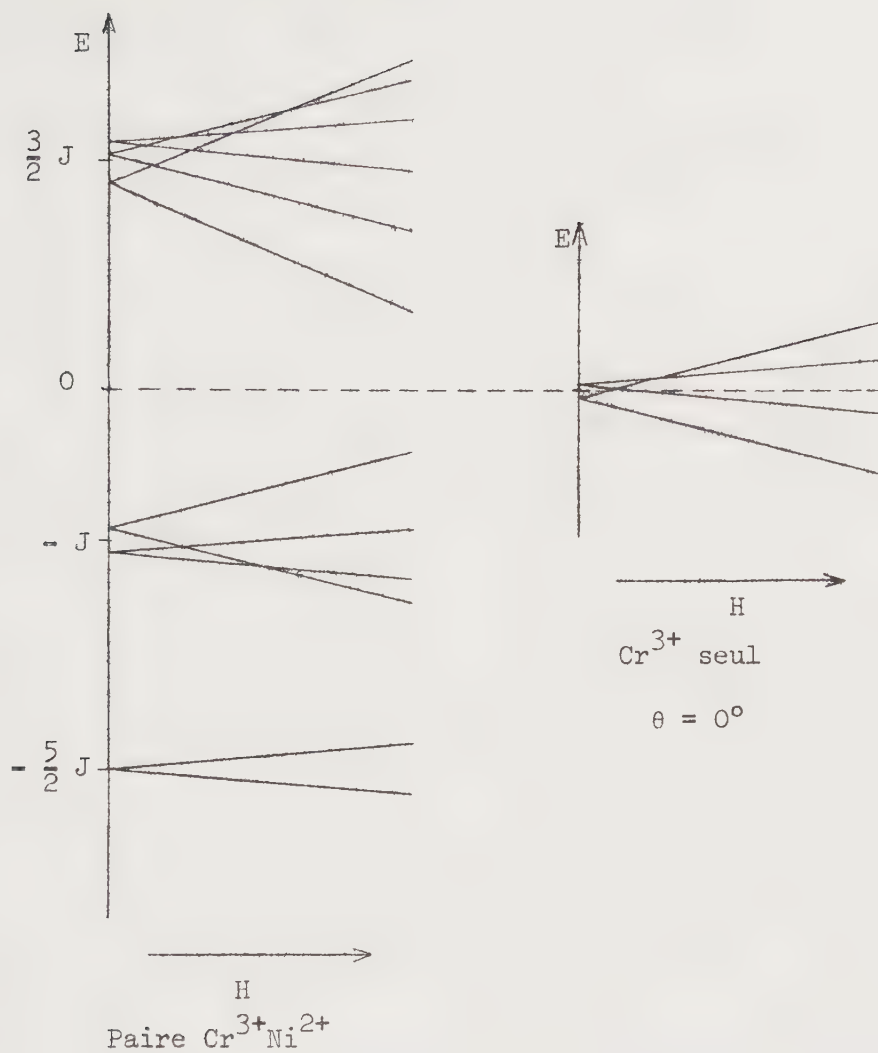


Figure : 145

$$\left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle = \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle$$

$$\left| \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\left| \frac{3}{2}, 0 \right\rangle + \sqrt{6} \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\left| \frac{3}{2}, -1 \right\rangle + \sqrt{6} \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle + \sqrt{3} \left| -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\left| -\frac{3}{2}, 1 \right\rangle + \sqrt{6} \left| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle + \sqrt{3} \left| \frac{1}{2}, -1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(2 \left| -\frac{3}{2}, 0 \right\rangle + \sqrt{6} \left| -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle = \left| -\frac{3}{2}, 1 \right\rangle$$

Supposons que le champ magnétique soit parallèle à l'axe du cristal et étudions l'effet des termes en D_1 , D_2 et H sur la multiplicité $S = \frac{5}{2}$. ($H = H_z$)

Soit :

$$\mathcal{H} = g_1 \beta H_z S_{1z} + g_2 \beta H_z S_{2z} + D_1 S_{1z}^2 + D_2 S_{2z}^2$$

Dans ces conditions, $\mathcal{H}$ est diagonal dans la base propre de $J S_1 S_2$.

Il est donc facile d'obtenir les niveaux :

$$E_{\frac{5}{2}} = \left(-\frac{3}{2} g_1 + g_2 \right) \beta H + \frac{9}{4} D_1 + D_2$$

$$E_{\frac{3}{2}} = (0,9 g_1 + 0,6 g_2) \beta H + 1,05 D_1 + 0,6 D_2$$

$$E_{\frac{1}{2}} = (0,3 g_1 + 0,2 g_2) \beta H + 0,45 D_1 + 0,40 D_2$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = (-0,3 g_1 - 0,2 g_2) \beta H + 0,45 D_1 + 0,40 D_2$$

$$E_{-\frac{3}{2}} = (-0,9 g_1 - 0,6 g_2) \beta H + 1,05 D_1 + 0,6 D_2$$

$$E_{-\frac{5}{2}} = \left(-\frac{3}{2} g_1 - g_2 \right) \beta H + \frac{9}{4} D_1 + D_2$$

Nous avons :

$$E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = (0,6 g_1 + 0,4 g_2) \beta H$$

$$E_{\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = (0,6 g_1 + 0,4 g_2) \beta H + 0,6 D_1 + 0,2 D_2$$

Or :

$$g_1 = 1,99$$

$$2D_1 = -0,38 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_2 = 2,19$$

$$D_2 \approx -1,33 \text{ cm}^{-1}$$

Nous pouvons écrire :

$$E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g \beta H$$

$$E_{\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g \beta H + 2D$$

avec $g = 2,08 \approx g_1$

$$2D = -0,38 \text{ cm}^{-1} = 2D_1$$

Ce sont les valeurs des distances entre les niveaux $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$ d'une part et $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| \frac{3}{2} \right\rangle$ d'autre part des ions Cr^{3+} seuls qui donnent lieu respectivement aux transitions (1 - 3) champ fort et (1 - 3) champ faible.

Il faut aussi tenir compte de l'interaction dipolaire qui change légèrement les distances entre les niveaux de la paire.

Il peut donc y avoir cross relaxation entre les transitions (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} et $\left| \frac{5}{2} \right\rangle, -\frac{1}{2} \rangle \longrightarrow \left| \frac{5}{2} \right\rangle, \frac{1}{2} \rangle$ des paires d'ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ et de même entre les transitions (1 - 3) champ faible de Cr^{3+} et $\left| \frac{5}{2} \right\rangle, \frac{1}{2} \rangle \longrightarrow \left| \frac{5}{2} \right\rangle, \frac{3}{2} \rangle$ des paires d'ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$.

6. Etude de paires d'ions $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{3+}$:

Dans ce cas :

$$S_1 = 1 \text{ pour } \text{Ni}^{2+} ; S_2 = \frac{1}{2} \text{ pour } \text{Ni}^{3+}$$

Le couplage $J S_1 S_2$ donne des états de spins $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$, d'énergies respectivement égales à $\frac{1}{2} J$ et $-J$ (Figure : 146).

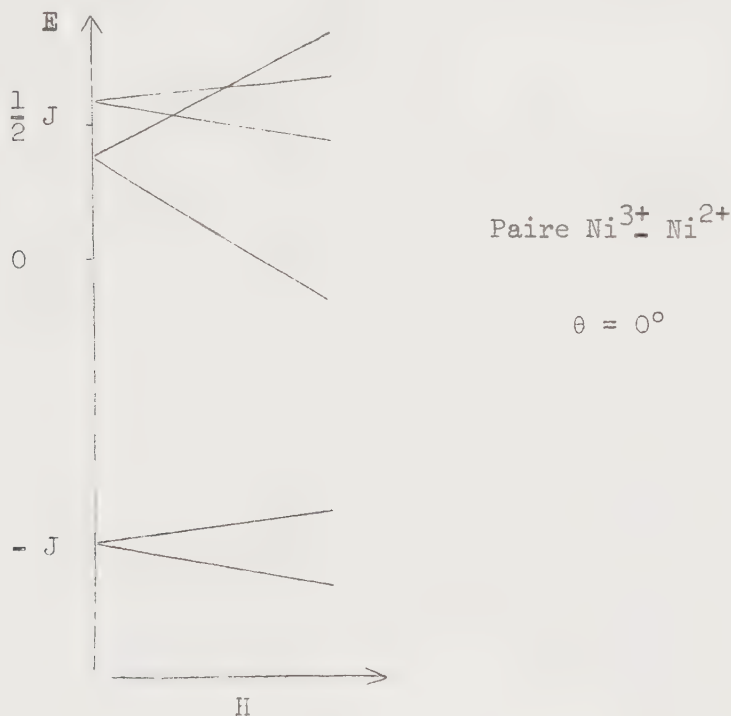


Figure : 146

Les vecteurs propres de $J S_1 S_2$ sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle) \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle) \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{1}{2} , \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(- \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{2} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ \left| \frac{1}{2} , -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(- \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{2} \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{array} \right.$$

Supposons que le champ magnétique soit parallèle à l'axe du cristal. Nous écrivons comme précédemment :

$$\mathcal{H} = g_1 \beta H S_{1z} + g_2 \beta H S_{2z} + D_1 S_{1z}^2$$

Etudions le quadruplet $S = \frac{3}{2}$. Dans le champ magnétique, il est décomposé en quatre niveaux d'énergie :

$$E_{\frac{3}{2}} = (g_1 + \frac{1}{2} g_2) \beta H + D_1$$

$$E_{\frac{1}{2}} = (\frac{1}{3} g_1 + \frac{1}{6} g_2) \beta H + \frac{1}{3} D_1$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = (-\frac{1}{3} g_1 - \frac{1}{6} g_2) \beta H + \frac{1}{3} D_1$$

$$E_{-\frac{3}{2}} = (-g_1 - \frac{1}{2} g_2) \beta H + D_1$$

Nous avons :

$$E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = (\frac{2}{3} g_1 + \frac{1}{3} g_2) \beta H$$

$$E_{\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = (\frac{2}{3} g_1 + \frac{1}{3} g_2) \beta H + \frac{2}{3} D_1$$

$$g_1 = 2,19 \qquad D_1 \approx 1,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_2 = 2,146$$

Nous pouvons écrire :

$$E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H$$

$$E_{\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H + 2D$$

avec $g \approx 2,17$:

$$2D \approx -0,89 \text{ cm}^{-1}$$

Nous trouvons de même que pour le doublet $S = \frac{1}{2}$, d'énergie $-J$, la distance entre les deux niveaux $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$, $\frac{1}{2} >$ et $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$, $-\frac{1}{2} >$ est égale à $(\frac{4}{3} g_1 - \frac{1}{3} g_2)\beta H$ soit $g'\beta H$ avec $g' \approx 2,2$.

Les écartements entre les niveaux $\left| \frac{3}{2} \right\rangle$, $\frac{1}{2} >$ et $\left| \frac{3}{2} \right\rangle$, $\frac{3}{2} >$ de la paire d'ions $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{3+}$ considérée d'une part et $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| \frac{3}{2} \right\rangle$ de Cr^{3+} d'autre part, ne sont pas égaux. Nous ne pouvons donc pas expliquer la loi en $\exp(-\frac{5,5}{T})$ par un phénomène de cross relaxation avec une transition d'une paire $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{3+}$.

Remarque :

La disposition des niveaux de Ni^{3+} est la même que celle des niveaux $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$, $-\frac{1}{2} >$ et $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$, $\frac{1}{2} >$ de la paire $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ envisagée.

Dans le cas du cristal d'alumine dopée avec du nickel seul, étudié au commencement de ce chapitre, il est possible de supposer qu'il se produit un mécanisme de cross relaxation entre des paires $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ et les ions Ni^{3+} . Un tel processus pourrait rendre compte de la loi en $\exp(\frac{4}{T})$ obtenue aux températures inférieures à 2 °K.

7. - Relaxation de l'ion Fe^{3+} en présence de nickel :

=====

L'échantillon étudié a des concentrations égales à 340×10^{-6} pour le fer et à 80×10^{-6} pour le nickel.

La fréquence de la transition $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} est égale à celle de la transition de Ni^{3+} lorsque $\theta = 6^\circ$.

a) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec l'orientation :

Les mesures sont effectuées pour la raie $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} en faisant varier θ de 0 à 10° . Nous observons un minimum de T_1 au point de croisement avec la transition de Ni^{3+} . La figure 147 présente les résultats obtenus.

b) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec la température :

La loi est en T^{-1} pour les transitions $(1 - 3)_1$ et $(1 - 3)_2$ lorsque $\theta = 0^\circ$ (Figures 148 et 149). Au point de croisement des raies de Fe^{3+} et Ni^{3+} , nous n'obtenons plus une telle variation. Elle peut alors s'exprimer par une fonction voisine de $\exp(-\frac{3.5}{T})$ dans le domaine de température étudié. (Figure : 150). Elle est semblable à celle trouvée pour l'ion Fe^{3+} seul (Chapitre 2).

Les figures 151 et 152 montrent que Fe^{3+} , présent en impureté dans le cristal dopé au nickel seul, donne aussi des lois en T^{-1} pour les deux transitions $(1 - 3)$ lorsque $\theta = 0^\circ$.

8. Conclusion :

=====

Dans les rubis dopés au nickel, contenant les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} , nous ne trouvons pas d'effet dû à Ni^{2+} sur la relaxation de Cr^{3+} au croisement des raies de Cr^{3+} et Ni^{2+} .

7. - Relaxation de l'ion Fe^{3+} en présence de nickel :
=====

L'échantillon étudié a des concentrations égales à 340×10^{-6} pour le fer et à 80×10^{-6} pour le nickel.

La fréquence de la transition $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} est égale à celle de la transition de Ni^{3+} lorsque $\theta = 6^\circ$.

a) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec l'orientation :

Les mesures sont effectuées pour la raie $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} en faisant varier θ de 0 à 10° . Nous observons un minimum de T_1 au point de croisement avec la transition de Ni^{3+} . La figure 147 présente les résultats obtenus.

b) Variation du temps de relaxation de Fe^{3+} avec la température :

La loi est en T^{-1} pour les transitions $(1 - 3)_1$ et $(1 - 3)_2$ lorsque $\theta = 0^\circ$ (Figures 148 et 149). Au point de croisement des raies de Fe^{3+} et Ni^{3+} , nous n'obtenons plus une telle variation. Elle peut alors s'exprimer par une fonction voisine de $\exp(-\frac{3,5}{T})$ dans le domaine de température étudié. (Figure : 150). Elle est semblable à celle trouvée pour l'ion Fe^{3+} seul (Chapitre 2).

Les figures 151 et 152 montrent que Fe^{3+} , présent en impureté dans le cristal dopé au nickel seul, donne aussi des lois en T^{-1} pour les deux transitions $(1 - 3)$ lorsque $\theta = 0^\circ$.

8. Conclusion :
=====

Dans les rubis dopés au nickel, contenant les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} , nous ne trouvons pas d'effet dû à Ni^{2+} sur la relaxation de Cr^{3+} au croisement des raies de Cr^{3+} et Ni^{2+} .

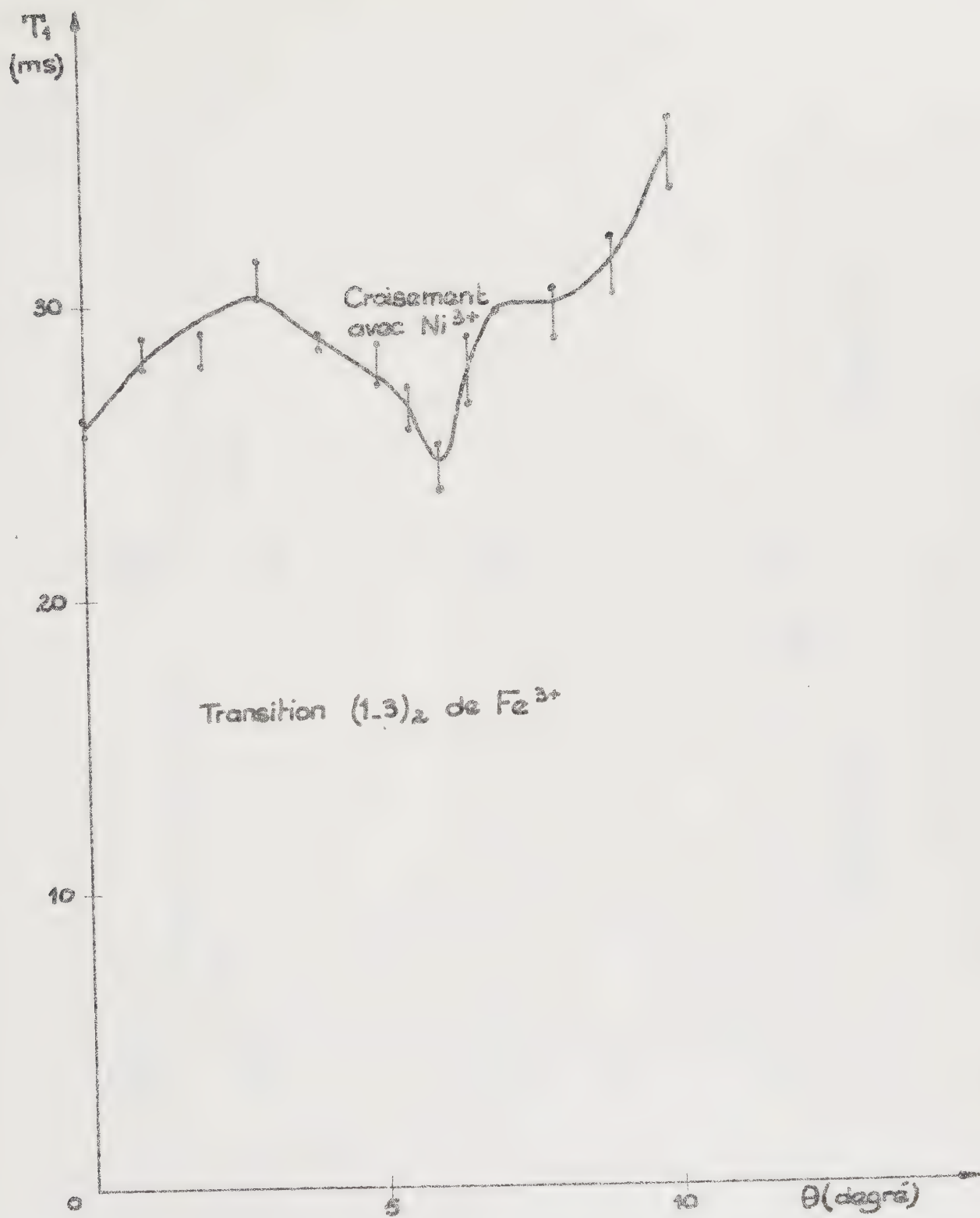


Figure : 14.7

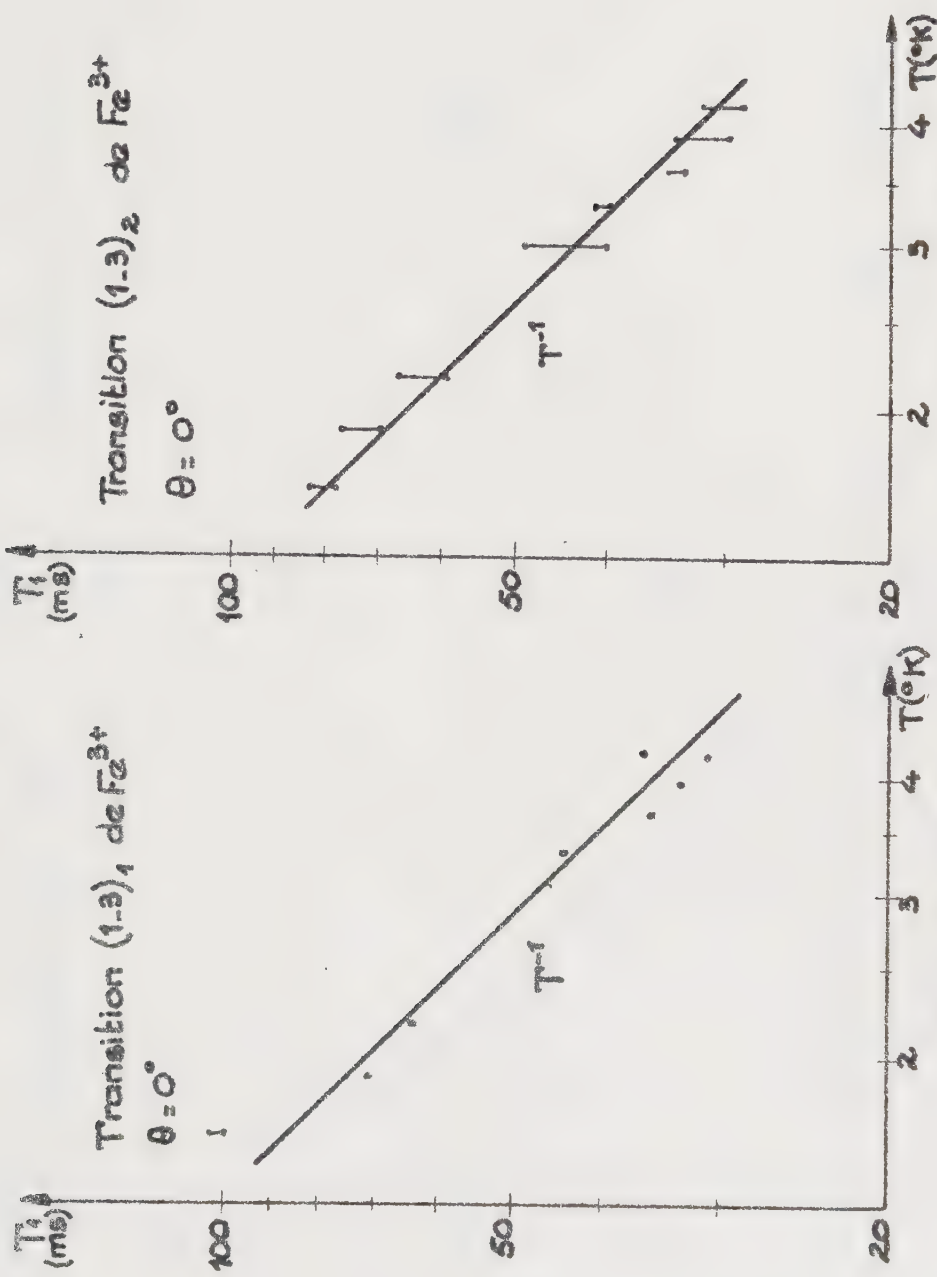


Figure : 148

Figure : 149

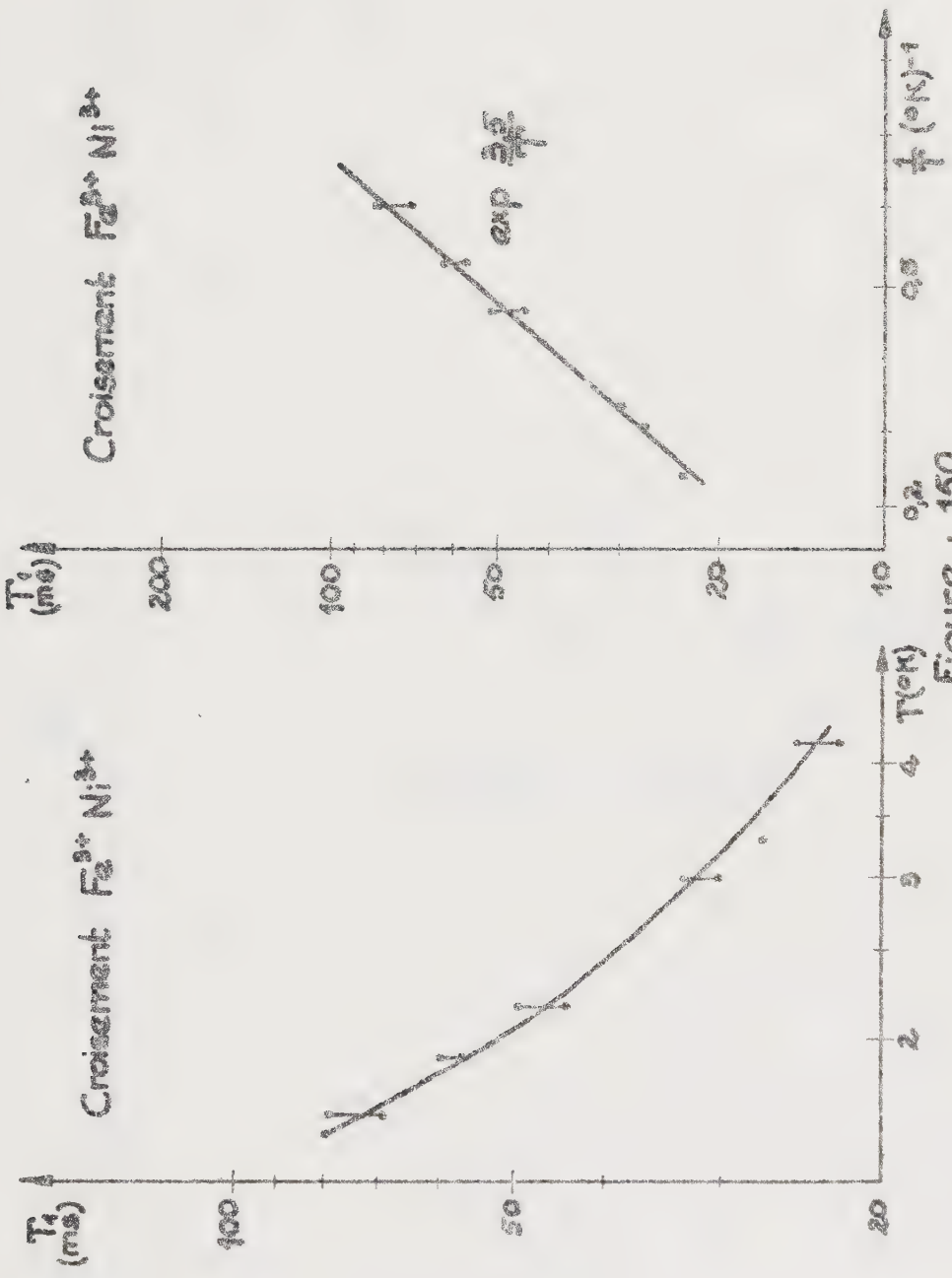
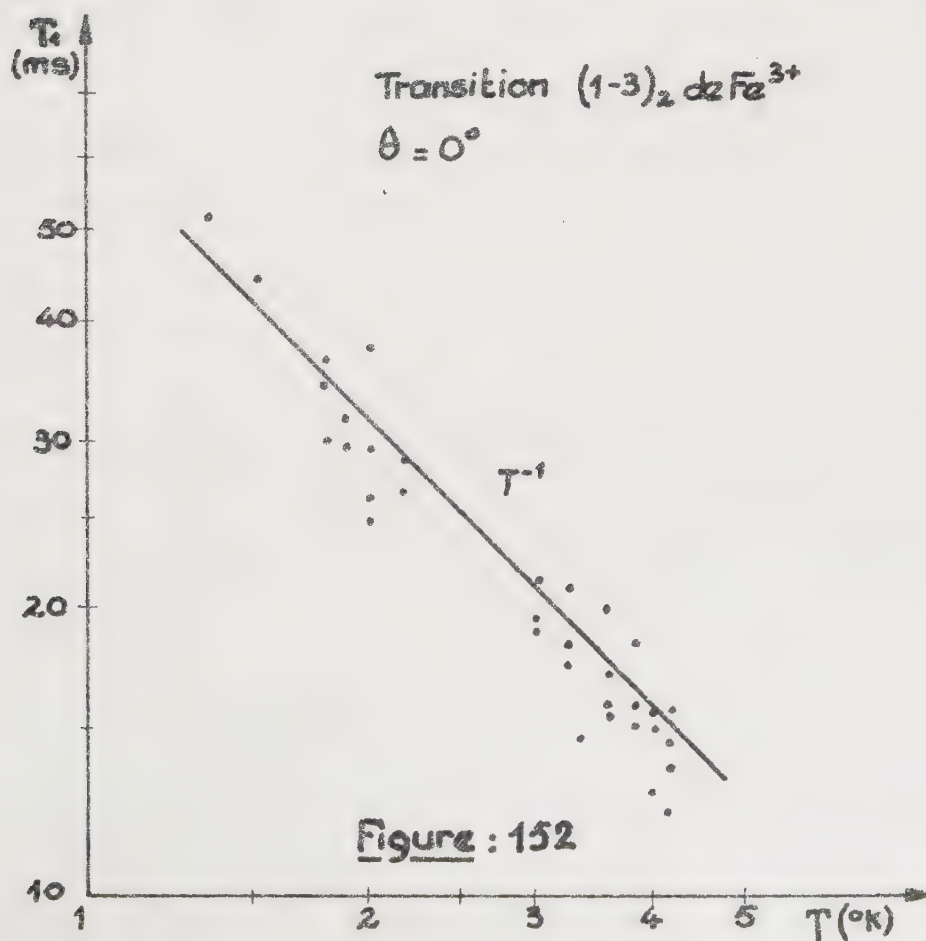
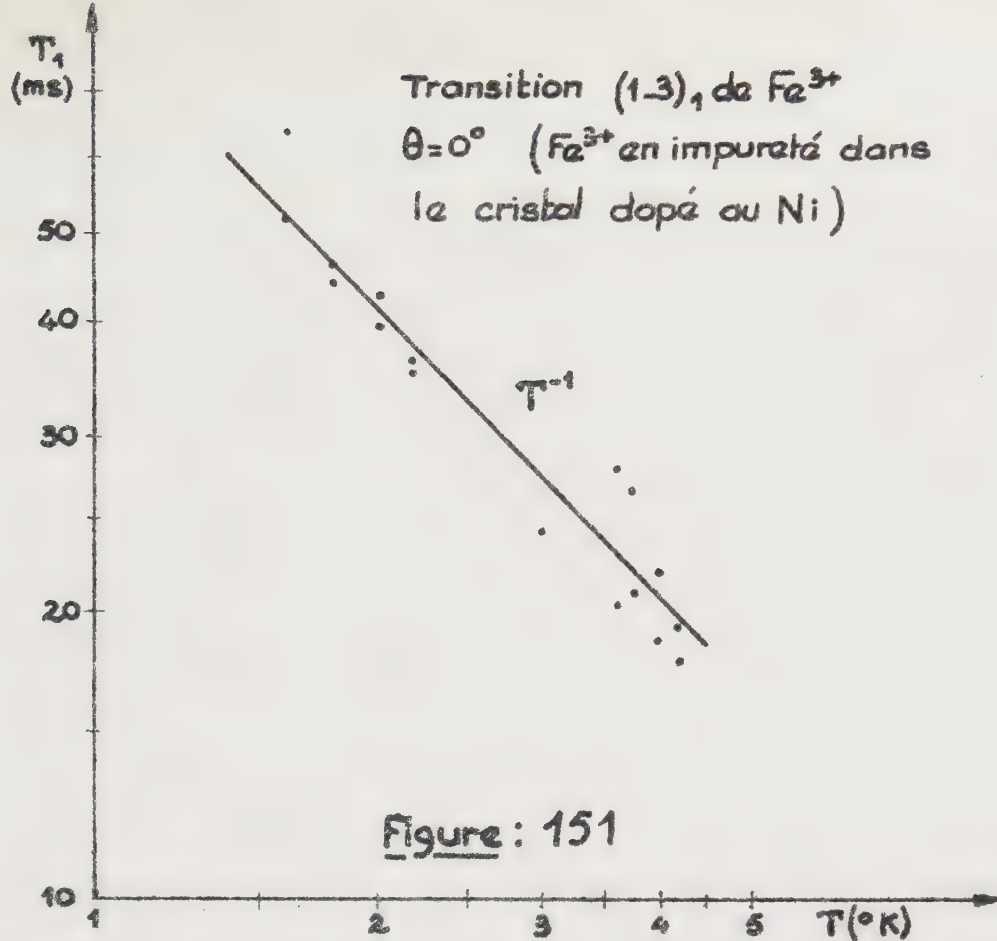


Figure 2 : 150



Mais le temps de relaxation de Cr^{3+} passe par un minimum très accentué lorsque les fréquences des transitions de Cr^{3+} et Ni^{3+} sont égales. Dans ces conditions, le signal est une fonction d'exponentielles. La constante de temps la plus longue observée varie en T^{-1} .

D'autre part, la présence du nickel provoque une diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} pour la plupart des orientations. Les cristaux les plus concentrés en chrome et en nickel donnent des lois en $\exp(-\frac{5,5}{T})$ pour les raies étudiées en dehors du domaine de cross relaxation de Cr^{3+} et Ni^{3+} .

Plusieurs hypothèses sont faites pour expliquer ce dernier résultat. Il peut être dû à un mécanisme de relaxation simultanée des ions Cr^{3+} et d'un groupe d'ions possédant un niveau excité à environ $3,9 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus des niveaux de Cr^{3+} . Une autre explication possible est la cross relaxation, quelle que soit l'orientation, avec une paire formée par un ion Cr^{3+} et un ion Ni^{2+} ayant une valeur de J convenable.

La dépendance plus faible que $\exp(-\frac{5,5}{T})$ au voisinage du croisement des raies de Cr^{3+} et de Ni^{3+} peut exprimer l'influence de la cross relaxation des deux systèmes d'ions (indépendante de la température).

Le temps de relaxation de Cr^{3+} varie avec les teneurs en nickel et en chrome.

Dans un rubis peu concentré en Cr^{3+} , l'introduction du nickel augmente l'importance de la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} .

Le comportement des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} en présence de nickel est différent.

CHAPITRE 5

RUBIS DOPES AU MAGNÉSIUM

Il a paru intéressant d'introduire dans l'alumine, simultanément avec le chrome, une impureté non paramagnétique. Nous avons fabriqué des rubis dopés au magnésium. Les cristaux obtenus ont une couleur orange. Ils contiennent des ions Cr^{4+} résultant d'une compensation de charge.

1. - R.P.E. de l'ion Cr^{4+} dans l'alumine :

=====

L'ion Cr^{4+} est isoélectrique de V^{3+} (100). Comme celui-ci, il possède deux niveaux excités à 7 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental. La raie de Cr^{4+} , correspondant à la transition à 9300 MHz entre les deux niveaux supérieurs, croise la raie (1 - 2) de Cr^{3+} lorsque le champ magnétique fait avec l'axe cristallin un angle de 43° .

2. - Etude de l'ion Cr^{3+} dans les rubis dopés au magnésium :

=====

a) Concentrations des échantillons :

Deux rubis oranges dopés au magnésium sont étudiés. L'échantillon numéro 1 contient 250×10^{-6} ions Cr^{3+} / ions Al^{3+} et a été préparé à partir d'une poudre dans laquelle nous avons introduit 500×10^{-6} ions Mg^{2+} / ions Al^{3+} . Le cristal numéro 2 a une concentration en chrome égale à 210×10^{-6} , et la poudre de départ correspondante possédait 1000×10^{-6} ions Mg^{2+} / ions Al^{3+} .

Des analyses par spectrographie de masse ont montré que si la répartition du chrome était bien homogène, il n'en était pas de même pour celle du magnésium.

b) Largeur de raie de Cr^{3+} :

Comme pour les autres rubis dopés, nous observons un élargissement des raies (1-3) de Cr^{3+} sauf dans le cas de la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0^\circ$.

La figure 153 montre la variation de la largeur de la raie (1 - 3) champ faible en fonction de l'orientation pour les deux rubis oranges et pour un rubis pur ($c_{\text{Cr}} = 250 \times 10^{-6}$).

c) Temps de relaxation de Cr^{3+} au croisement de la raie

(1 - 2) avec celle de Cr^{4+} :

Nous n'avons pas observé de variation du temps de relaxation de Cr^{3+} dans les conditions de champ magnétique et d'orientation pour lesquelles les fréquences des transitions des deux ions Cr^{3+} et Cr^{4+} sont égales, conformément aux résultats de Standley et Vaughan (73).

d) Variation du temps de relaxation de la transition

(1 - 3) champ fort de Cr^{3+} avec l'orientation :

Quelle que soit l'orientation du cristal, la présence du magnésium, comme celle des impuretés paramagnétiques étudiées, entraîne une diminution du temps de relaxation de Cr^{3+} .

La courbe donnant les variations du temps de relaxation de la transition (1 - 3) champ fort de Cr^{3+} en fonction de l'orientation est tracée sur la figure 154 dans le cas du cristal numéro 1. Elle a une forme analogue à celle du rubis pur (représentée en pointillé). Les valeurs de T_1 sont voisines lorsque $\theta = 17^\circ$, c'est à dire dans les conditions de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} . Mais quand $\theta = 5^\circ$ la présence du magnésium provoque la diminution de T_1 par un facteur voisin de $\frac{1}{3}$.

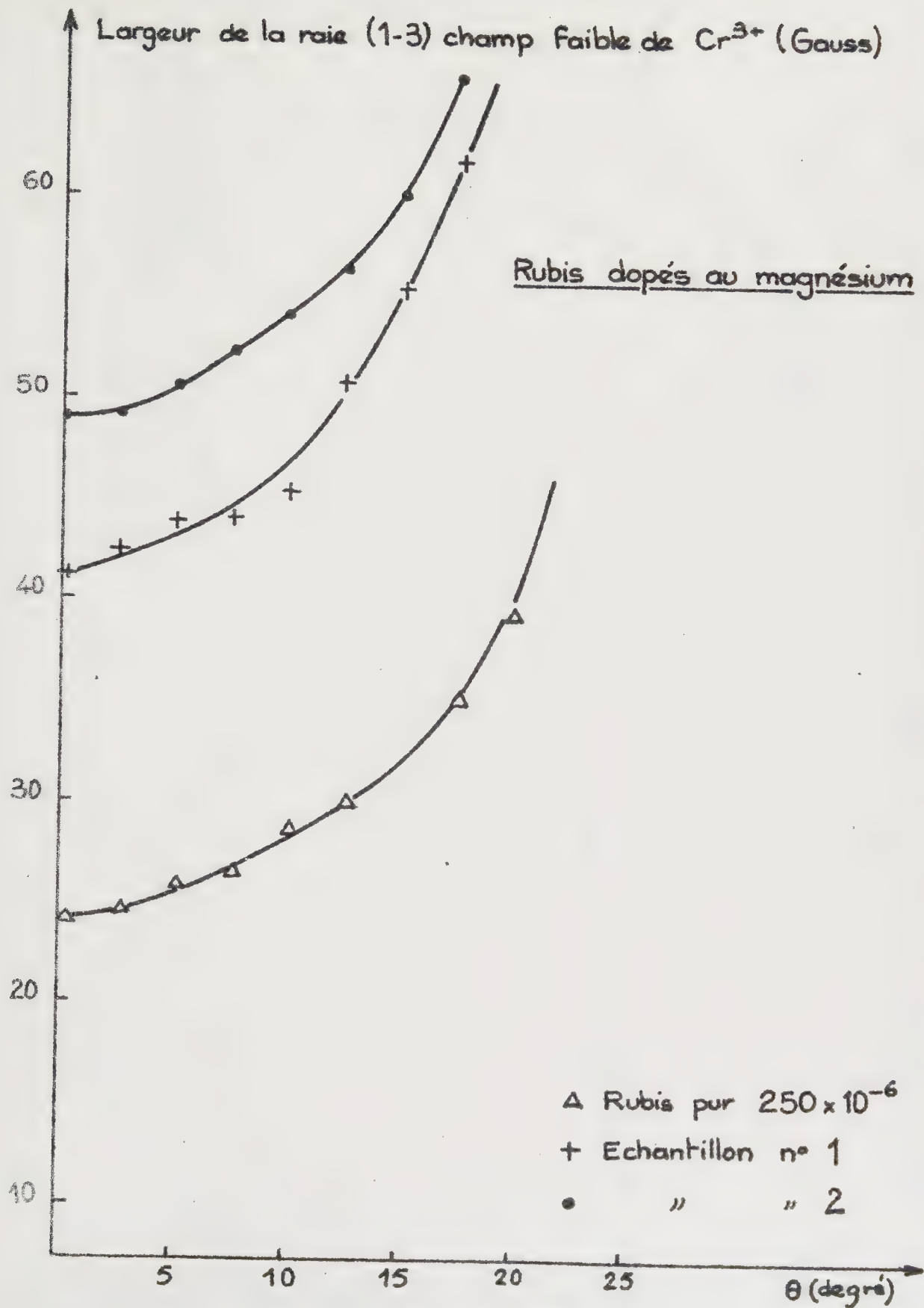


Figure: 153

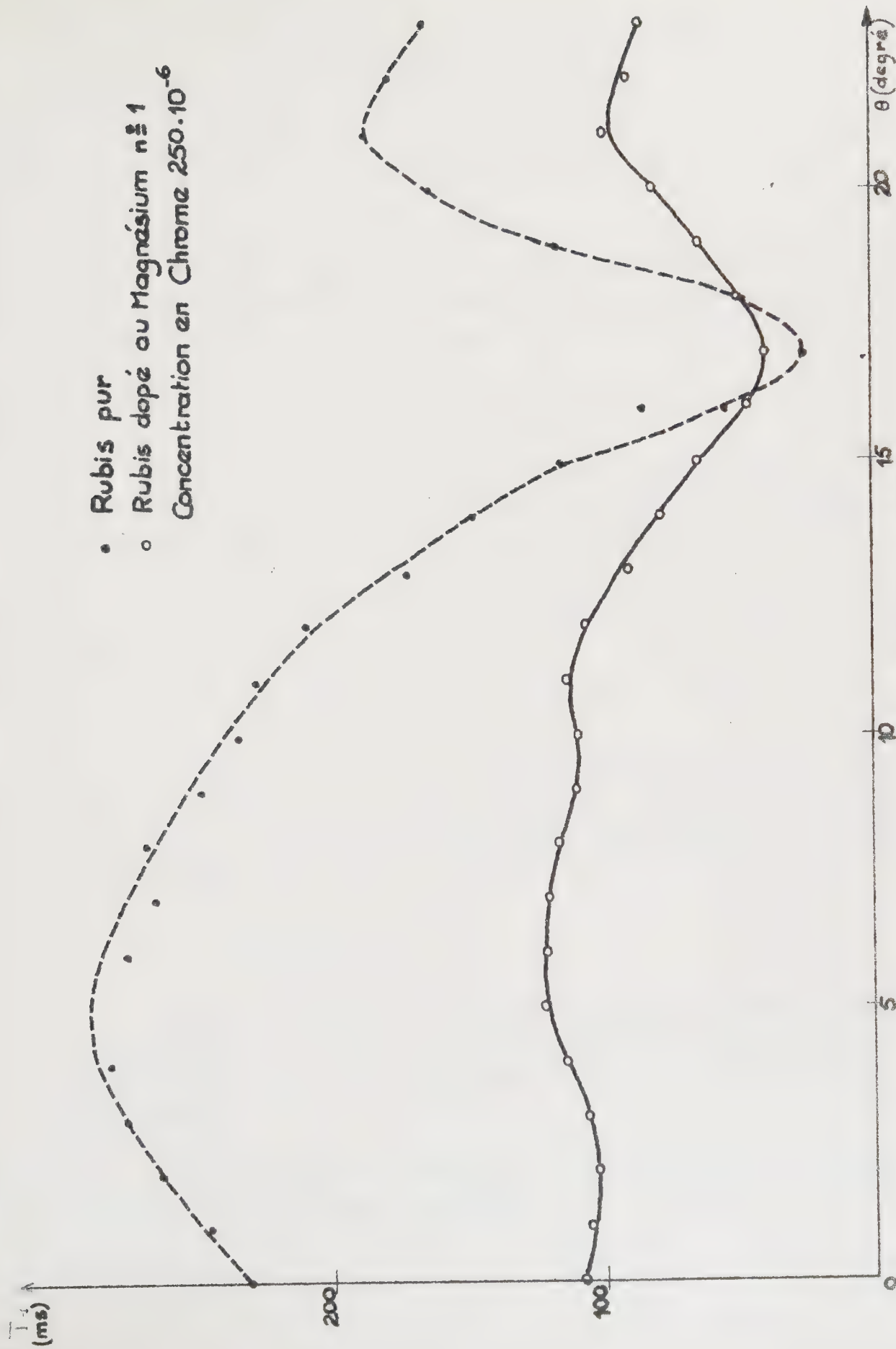


Figure : 154

e) Variation du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la

température :

- Point de croisement des raies de Cr^{3+} et de Cr^{4+} ($\theta = 43^\circ$) ;
- - - - -

Lorsque $\theta = 43^\circ$, la transition (1 - 2) de Cr^{3+} présente une seule constante de temps. Le cristal numéro 1 donne une variation en T^{-1} lorsque la température est inférieure à 2 °K. Mais pour les valeurs de T supérieures à 2 °K, la dépendance devient plus rapide (Figure : 155).

- Raie (1 - 3) champ fort quand $\theta = 0^\circ$;
- - - - -

Pour l'échantillon numéro 1, la courbe $\log T_1$ ($-\frac{1}{T}$) de la transition (1 - 3) champ fort quand $\theta = 0^\circ$ est semblable à la précédente mais la variation est encore plus rapide aux environs de 4,2 °K .

Les résultats obtenus pour les deux rubis oranges sont représentés sur la figure 156.

- Raie (1 - 3) champ faible quand $\theta = 0^\circ$;
- - - - -

La figure 157 montre les variations de $\log T_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les deux échantillons. La dépendance est plus forte que celle relative au processus direct (sauf dans le cas du cristal numéro 1 lorsque T est inférieure à 2 °K).

3. - Conclusion : =====

Ces lois du temps de relaxation de Cr^{3+} avec la température plus rapide que celle en T^{-1} et tendant vers cette dernière aux plus basses températures sont difficiles à interpréter. En effet, trop de facteurs interviennent.

Elles peuvent être déterminées par les populations des niveaux excités de Cr^{4+} qui varient en $\exp(-\frac{10}{T})$.

Temps de relaxation de Cr^{3+} (transition 1-2)
 au point de croisement avec la raie de Cr^{4+}
 ($\theta = 43^\circ$) - échantillon n°1

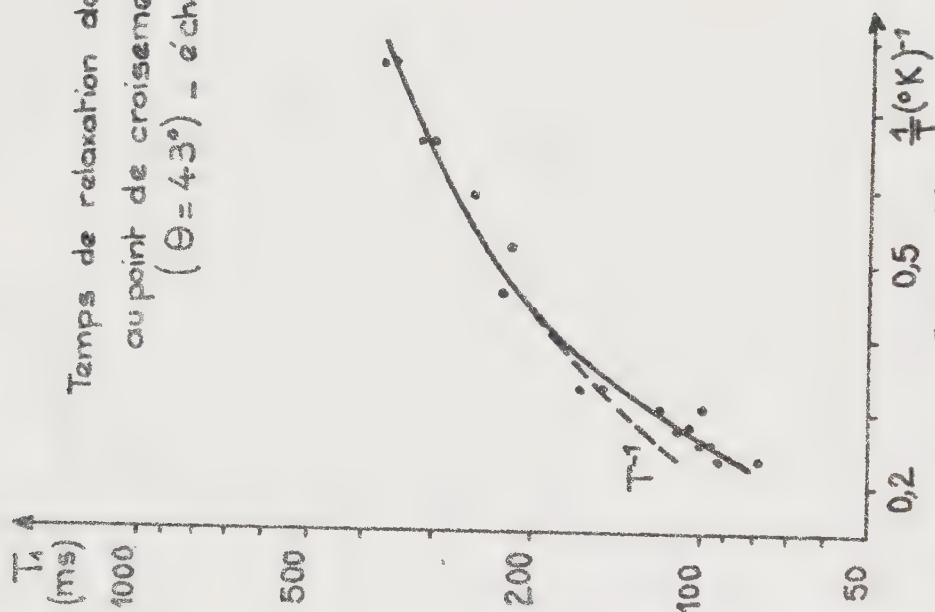
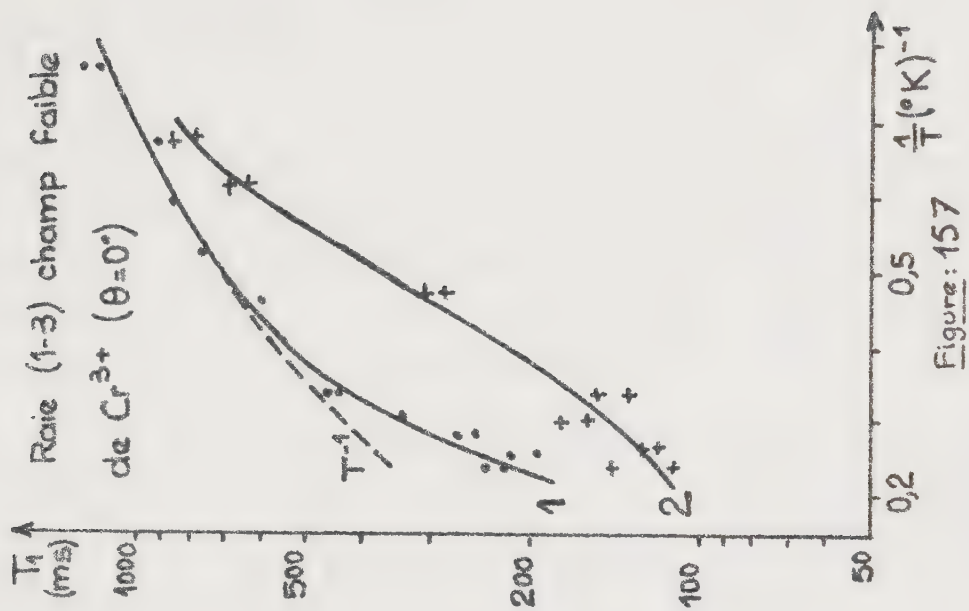
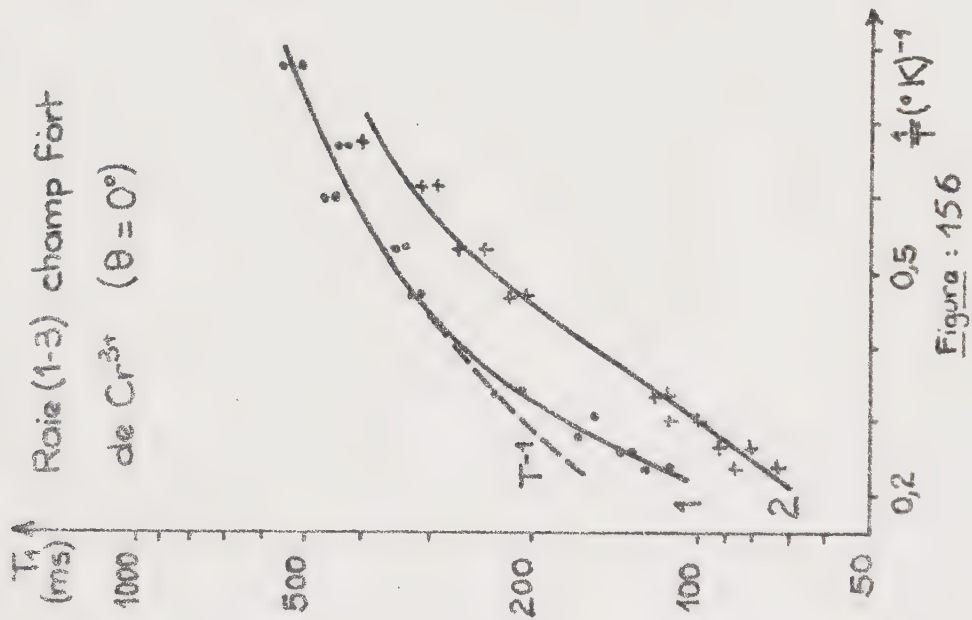


Figure: 155



Si la cross relaxation entre les transitions de Cr^{3+} et de Cr^{4+} paraît inexistante ou très faible, il est néanmoins possible de supposer un mécanisme de relaxation simultanée analogue à celui envisagé dans le cas des rubis dopés au vanadium. La dépendance serait plus faible que $\exp\left(-\frac{10}{T}\right)$ en raison de la très petite concentration en ions Cr^{4+} . Mais il est peu probable que ce processus intervienne. Mason et Thorp (83), qui avaient détecté la présence de Cr^{4+} et Cr^{2+} dans leurs rubis irradiés, obtenaient pour ceux-ci une loi en T^{-3} , alors qu'un rubis orange naturel (contenant Cr^{4+}) leur donnait une variation en T^{-1} .

La présence de Mg^{2+} , de défauts de charges ou de groupe d'ions (des paires ou des "triples"), ainsi que la grande inhomogénéité de la répartition du magnésium et les défauts cristallins provoqués par l'introduction de Mg^{2+} dans le rubis peuvent intervenir dans la relaxation.

TABLEAUX RESUMANT LES PRINCIPAUX

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Echantillons	Raie (1-3) ₁ champ faible	Point de croisement des raies	Loi en T au point de croisement	Loi en T ($\theta=0^\circ$) (1-3) ₂ champ fort
Rubis purs $c \leq 250 \times 10^{-6}$				T^{-1}
Rubis VERNEULL $c = 500 \times 10^{-6}$	élargie			$T^{-0,6}$
Rubis CZOCHRALSKI ayant des défauts	non élargie			$\exp \frac{4,8}{T}$ (ou $T^{-1,9}$)
Rubis dopés avec Fe	élargie	minimum	T^{-1}	T^{-n} avec $n \leq 1$
Rubis dopés avec V	élargie	minimum accentué	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{6,5}{T}$
Rubis dopés $\begin{cases} \text{Ni}^{3+} \\ \text{Ni}^{2+} \end{cases}$ avec	élargie	Ni^{3+} minimum accentué Ni^{2+} rien	$\rightarrow T^{-1}$	$\exp \frac{5,5}{T}$
Rubis dopés avec Mg^{2+} contenant Cr^{4+}	élargie	Cr^{4+} rien	$\rightarrow$ plus rapide que T^{-1} vers $4,2^\circ\text{K}$	plus rapide que T^{-1} vers $4,2^\circ\text{K}$

Ecranjillons	Concentration atomique Fe^{3+} $\times 10^{-6}$	Concentration atomique impureté $\times 10^{-6}$	Points de croisement	Loi en T aux points de croisement	Loi en T Raie $(1-3)_2$ de Fe^{3+} $\theta = 0^\circ$
Fe^{3+} seul	220				$T^{-1,5}$
$Fe^{3+} + Cr^{3+}$ ($T_{LCr^{3+}} > T_{LFe^{3+}}$)	35 à 190	47 à 185 (chrome)	apparition d'un temps long (celui de Cr^{3+})	T^{-1}	T^{-1}
$Fe^{3+} + V^{3+}$ ($T_{LV^{3+}} < T_{LFe^{3+}}$)	190	225 (vanadium)	minimum	$\exp \frac{2,5}{T}$ et $\exp \frac{9}{T}$	$\exp \frac{6}{T}$
$Fe^{3+} + \begin{cases} Ni^{3+} \\ Ni^{2+} \end{cases}$ ($T_{LNi^{3+}} < T_{LFe^{3+}}$)	340	80 (nickel)	Ni^{3+} minimum	$\exp \frac{3,5}{T}$	T^{-1}

INFLUENCE DU VANADIUM

Echantillons	Point de croisement (minimum de T_1)	$(1-3)_1$ $\theta = 0^\circ$	$(1-3)_2$ $\theta = 0^\circ$	$(1-3)_3$ $\theta = 0^\circ$
Cr 3^+ en présence de V^{3+}	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{10}{T}$	$\exp \frac{6,3}{T}$	
Fe 3^+ en présence de V^{3+}	$\exp \frac{9,5}{T}$	$\exp \frac{3,8}{T}$	$\exp \frac{6}{T}$	$\exp \frac{6}{T}$

INFLUENCE DU NICKEL

Echantillons	Point de croisement avec Ni^{3+} (minimum de T_1)	$(1-3)_1$ $\theta = 0^\circ$	$(1-3)_2$ $\theta = 0^\circ$
Cr 3^+ en présence de Ni^{3+} et Ni^{2+}	T^{-1}	$\exp \frac{5,2}{T}$	$\exp \frac{5,5}{T}$
Fe 3^+ en présence de Ni^{3+} et Ni^{2+}	$\exp \frac{3,5}{T}$	T^{-1}	T^{-1}

CONCLUSION

Pour entreprendre l'étude de l'influence des impuretés sur la relaxation de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine il était tout d'abord nécessaire de monter des dispositifs ayant de bonnes performances qui permettent l'obtention des monocristaux de corindon dopés et la mesure des temps de relaxation. C'est ce qui a été réalisé en premier lieu.

Nous avons fabriqué par la méthode de Verneuil de nombreux échantillons d'alumine contenant divers ions, en particulier des rubis purs et dopés. Les ions introduits ont été étudiés par R.P.E. et nous avons mesuré leur temps de relaxation par saturation par impulsions.

Pour la conduite rationnelle des recherches, il était aussi indispensable d'avoir une vue d'ensemble des principaux résultats obtenus jusqu'à maintenant dans le domaine de la relaxation de Cr^{3+} dans le rubis.

Ce travail est le résultat de très nombreuses expériences. Il constitue une suite logique d'études. Tout d'abord nous examinons les "rubis purs". Nous ajoutons ensuite du fer qui est une impureté souvent rencontrée dans les cristaux. Puis l'introduction de V^{3+} et Ni^{3+} ainsi que Ni^{2+} (le nickel étant aussi présent en faible quantité dans la plupart des rubis) nous a paru intéressante en raison de la faible valeur des temps de relaxation des ions V^{3+} et Ni^{3+} . Enfin la présence de Mg^{2+} dans les échantillons a fourni la matière d'une étude d'impureté non paramagnétique.

Les principaux résultats expérimentaux sont groupés dans les pages précédentes. Résumons les étapes essentielles de ces recherches.

Des mesures de largeurs de raie et des temps de relaxation de Cr^{3+} dans les rubis purs ont montré que nos rubis donnaient des résultats identiques à ceux fournis par d'autres échantillons fabriqués aussi par la méthode de Verneuil ou par celle de Czochralski.

La cross relaxation harmonique explique les valeurs plus faibles de T_1 trouvées dans certains cas et les lois en T^{-n} , avec $n < 1$, correspondantes. En dehors des régions de cross relaxation, les rubis de concentration en chrome inférieure à 250×10^{-6} présentent des constantes de temps conformes à la théorie, à un facteur $\frac{3}{5}$ près.

Il est très important de fabriquer des rubis contenant le moins de défauts et d'impuretés possible. En effet, leur influence est très importante sur les largeurs de raies et la relaxation de Cr^{3+} .

Par exemple, un échantillon obtenu par la méthode de Czochralski ($c_{Cr} = 210 \times 10^{-6}$) et contenant des défauts, donne des temps de relaxation inférieurs à ceux des autres cristaux et une loi en température en $T^{-1,9}$ (ou $\exp \frac{4,8}{T}$).

Dans tous les cas de rubis dopés, nous avons noté un élargissement des raies (1 - 3) de Cr^{3+} sauf pour la raie (1 - 3) champ fort lorsque $\theta = 0^\circ$. Les impuretés contenues dans les rubis soit par leur interaction avec les ions Cr^{3+} , soit par les défauts de charges, les déformations ou l'augmentation de la structure mosaïque qu'elles peuvent provoquer sont l'une des causes d'élargissement. recherchées.

De plus, les impuretés prennent part à la relaxation de Cr^{3+} .

Nous avons vu qu'elles pouvaient amplifier les effets de la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} .

A la fin de chaque chapitre de la troisième partie, nous avons résumé les différents phénomènes observés et leurs interprétations possibles.

Plusieurs mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans la relaxation de Cr^{3+} en présence d'impuretés. Citons en quelques uns.

Les modèles approchés de Schumacher et de Nisida peuvent expliquer une partie des résultats obtenus dans le cas des rubis dopés au fer.

La relaxation de Cr^{3+} en présence de V^{3+} fait envisager les processus suivants :

- cross relaxation des transitions des deux ions, dont la constante de temps dépend de la population des niveaux excités de V^{3+} ,
- relaxation simultanée de Cr^{3+} et V^{3+} pour toutes les orientations,
- flip-flops multiples des spins de Cr^{3+} et V^{3+} mettant en jeu de nombreux ions Cr^{3+} .

La présence du nickel a permis de mettre en évidence la cross relaxation de Cr^{3+} et de Ni^{3+} et d'envisager un mécanisme possible de cross relaxation entre les ions Cr^{3+} et des paires d'ions Cr^{3+} et Ni^{2+} .

Dans le cas des rubis dopés au magnésium, le trop grand nombre de facteurs intervenant ne nous a pas permis de choisir un processus parmi tous ceux qui peuvent être imaginés.

Des études complémentaires de la relaxation de Fe^{3+} dans l'alumine contenant aussi Cr^{3+} ou V^{3+} ou Ni^{2+} et Ni^{3+} ont été entreprises.

Les hypothèses faites pour Cr^{3+} en présence de Fe^{3+} et V^{3+} peuvent rendre compte aussi du comportement de Fe^{3+} dans les deux premiers cas. Mais Cr^{3+} et Fe^{3+} introduits respectivement dans des échantillons d'alumine contenant du nickel ne donnent pas des résultats comparables.

Quelques lueurs ont été jetées, mais combien de nouveaux points d'interrogation nous sont apparus.

Pour vérifier si les différents processus décrits sont bien responsables des phénomènes observés, il serait nécessaire de compléter cette étude par des mesures analogues effectuées à des températures comprises entre 90 °K et 4,2 °K, et de faire quelques expériences complémentaires, c'est ce que nous nous proposons d'entreprendre dans la suite.

B I B L I O G R A P H I E

1. - Kronig - Physica, 4 , 33, (1939),
2. - Van Vleck - Phys. Rev., 57, 426, (1940),
3. - Orbach - Proc. Roy. Soc. (London), A 264 , 485, (1961),
4. - Donoho - Phys. Rev., 133 , A 1080, (1964),
5. - Standley, Vaughan - Phys. Letters, 10 , 33, (1964),
6. - Standley, Vaughan - Phys. Rev., 139 , A 1275, (1965),
7. - Lees, Moore, Standley - Proc. Phys. Soc., 91 , 105, (1967),
8. - Feher, Scovil - Phys. Rev., 105 , 760, (1957),
9. - Nisida - J. Phys. Soc. Japan, 20, 1390, (1965),
10. - Verneuil - C. R. Acad. Sc., 135, 791, (1902),
11. - Wenzel, Kim - Phys. Rev., 140, A 1592, (1965),
12. - Schumacher - Phys. Rev., 112, 837, (1958),
13. - Schaffer - Comm. Symp. Ceramics Proc. Subconventional Temperatures Chicago, (1964),
14. - White - Nature, 191, 901, (1961),
15. - Landise, Ballman - J. Am. Chem. Soc., 80, 2655, (1958),
16. - Cockayne, Chessnas, Gasson - J. Mat. Sc., 1, 7 , (1967),
17. - Sellers, Hower, Rhodes, Vasilos - J. Am. Ceram. Soc. 50, 217, (1967),
18. - Paladino, Roiter - J. Am. Ceram. Soc., 47, 465, (1964),
19. - Descamps - Thèse Ingénieur Docteur, Université de Grenoble, (1962),
20. - Fanton - Thèse 3ème Cycle, Université de Grenoble, (1963),
21. - Giordmaine, Alsop, Nash, Townes - Phys. Rev., 109 , 302, (1958),
22. - Davis, Strandberg, Kyhl - Phys. Rev., 111, 1268, (1958),
23. - Pescia - Thèse d'Etat, Université de Paris, (1964),

24. - Berthier - Thèse Ingénieur Docteur, Université de Grenoble, (1966),
25. - Kaplan, Browne, Cowen - J. Scient. Instr., 32, 1182, (1961),
26. - Rowan, Hahn, Mims - Phys. Rev., 137, A 61, (1965),
27. - Bonnet - Thèse 3ème Cycle, Université de Clermont . , (1965),
28. - Blanc - Thèse d'Université, Clermont , (1967),
29. - Blanc, Duclaux, Fanguin, Raoult, Vasson - A paraître,
30. - Montgomery, Dicke, Purcell - Principles of Microwave Circuits
M.I.T. n° 8 Mc. Graw Hill Book Co Sec 6 - 12, p. 179, (1948),
31. - Bloch - Phys. Rev., 70, 460, (1946),
32. - Wyckoff - Crystal Structures (Interscience Publishers Inc.
New York) , Vol II , (1948),
33. - Wyckoff, Z. Krist , 1 , 240, (1931),
34. - Geschwind, Remeika - Phys. Rev., 122, 757, (1961),
35. - Manenkov, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 1 , 611, (1955),
36. - Zaripov, Shamonin - Soviet Phys. JETP, 3 , 171, (1956),
37. - Manenkov, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 4 , 288, (1957),
38. - Cross, Terhune - Bull. Am. Phys. Soc., 3 , 371, (1958),
39. - Schulz Du Bois - BSTJ, 38 , 271, (1959),
40. - Chang, Siegman - Tech. Rep., 156, 2, Stanford Electr. Lab, (1959),
41. - Laurance, Mc Irvine, Lambe - J. Phys. Chem. Solids, 23 , 515, (1962),
42. - Grant, Strandberg - Phys. Rev., 135 , A 715, (1964),
43. - Grant, Strandberg - Phys. Rev., 135 , A 727, (1964),
44. - Wenzel, Kim - Phys. Rev., 156, 356, (1967),
45. - Manenkov, Fedorov - Soviet Phys. JETP, 11 , 751, (1960),
46. - Strandberg-Massachusetts Inst. Techn. Res. Lab. Electr. Quart.
Prog. Rep., 74, 11, (1964),
47. - Strandberg - Proc. Inst. Radio Eng., 48, 1307, (1960),

48. - Adam, Standley, Storey - Brit. J. Appl. Phys., 14, 606, (1963),
49. - Curtis, Thorp, Kirkby - Brit. J. Appl. Phys., 16, 1681, (1965),
50. - Saunders, Standley, Wilson - Brit. J. Appl. Phys., 18, 1723, (1967),
51. - Rimai, Statz, Weber, de Mars, Koster - Phys. Rev. Letters, 4, 125, (1960),
52. - Statz, Rimai, Weber, de Mars, Koster - J. Appl. Phys., 32, 218 S, (1961),
53. - Statz, Weber, Rimai, de Mars, Koster - J. Phys. Soc. Japan, 17, 430, (1962),
54. - Gill - Proc. Phys. Soc., 79, 58, (1962),
55. - Pashinin, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 34, 355, (1958),
56. - Lewis, Michel - Bull. Am. Phys. Soc., 3, 179, (1958),
57. - Bogle, Gardner - Austr. J. Phys., 14, 381, (1961),
58. - Pace, Sampson, Thorp - Proc. Phys. Soc., A 76, 697, (1960),
59. - Geusic - Phys. Rev., 118, 129, (1960),
60. - Mims, Mc Gee - Phys. Rev., 119, 1233, (1960),
61. - Manenkov, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 15, 54, (1962),
62. - Robert, Burgess, Tenney - Phys. Rev., 121, 997, (1961),
63. - Feng, Bloembergen - Phys. Rev., 130, 531, (1963),
64. - Hirono - J. Phys. Soc. Japan, 16, 766, (1961),
65. - Zverev - Soviet Phys. JETP, 13, 1175, (1961),
66. - Van Vleck - Quantum Electronics Ed. CH. Townes (Columbia UP, New York) p. 392, (1960),
67. - Gill, Elliott - Advance in Quantum Electronics (Columbia UP New York) p. 399, (1961),
68. - Bloembergen, Shapiro, Pershan, Artman - Phys. Rev., 114, 445, (1959),
69. - Manenkov, Danilevko - Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. Pis'ma. 2, 414, (1965),

70. - Finn, Orbach, Wolf - Proc. Phys. Soc., 77, 261, (1961),
71. - Al' Tshuler - Proc. XIV th Colloque AMPERE, Ljubljana, p. 588, (1966),
72. - Nisida - J. Phys. Soc. Japan, 19, 2273, (1964),
73. - Standley, Vaughan - Proc. Phys. Soc., 86, 861, (1965),
74. - Dobrov, Browne - Paramagnetic Resonance, (Academic Press Inc., New York) p. 447, (1963),
75. - Mason et Thorp - Phys. Rev., 157, 191, (1967),
76. - Clément - Revue de Phys. Appl., 2, 97, (1967),
77. - C.G.E., communication privée.
78. - Slichter - Principles of Magnetic Resonance (Harper and Row, New York (1963),
79. - Feher, Scovil - Phys. Rev., 112, 837, (1958),
80. - Zverev, Prokhorov, Shevchenko - Soviet Physics Solid State, 4, 2297, (1963),
81. - Kornienko, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 11, 1189, (1960),
82. - Kornienko, Prokhorov - Paramagnetic Resonance Proc. 1st Inter Conference Jerusalem Ed. Low (Acad. P. New York), 1, 126, (1963).
83. - Mason, Thorp - Proc. Phys. Soc., 87, 49, (1966),
84. - Kornienko, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 6, 126, (1958),
85. - Kornienko, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 13, 1120, (1961),
86. - Bogle, Symmons - Proc. Phys. Soc. (London), 73, 531, (1959),
87. - Vasson - Thèse d'Université, Clermont, (1968),
88. - Pace, Sampson, Thorp - Proc. Phys. Soc., 77, 257, (1961),
89. - Lambe, Kikuchi, - Phys. Rev., 118, 71, (1960),
90. - Zverev, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 7, 707, (1958),
91. - Zverev, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 11, 330, (1960),
92. - Zverev, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 13, 714, (1961),

93. - Rei - Soviet Phys. Solid. State, 3, 1606, (1961),
94. - Manenkov, Prokhorov - Soviet Phys. JETP, 15, 951, (1962),
95. - Raoult, Duclaux - C. R. Acad. Sc., 263, 391, (1966),
96. - Bloembergen, Pershan - Advance in Quantum Electronics, p. 373, (1961),
97. - Marshall, Kikuchi, Reinberg - Phys. Rev., 125, 453, (1962),
98. - Geschwind, Remeika - J. Appl. Phys. Suppl., 33, 370, (1962),
99. - Müller - Proc. XIV th Colloque AMPERE, Ljubljana, (1966),
100. - Hoskins, Soffer - Phys. Rev., 133, A 490, (1964),

A N N E X E

— — — — —

TEMPS DE RELAXATION DE Cr^{3+} DANS LE RUBIS

BIBLIOGRAPHIE

1958

- LEWIS, MICHEL - Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 179, (1958),
- PASHININ, PROKHOROV - Soviet Phys. JETP, 34 , 355, (1958).

1959

- DE GRASSE, GEUSIC, SCHULZ- DU BOIS, SCOVIL - 9th Interim Report on Microwave Solid State Devices - Bell Telephone Lab. (1959),
- KIKUCHI, LAMBE, MAKHOV, TERHUNE - J. Appl. Phys. 30 , 1061, (1959).

1960

- ARMSTRONG, SZABO - Can J. Phys., 38 , 1304 , (1960),
- BOLGER, ROBINSON - Physica, 26 , 133, (1960),
- GEUSIC - Phys. Rev., 118 , 129, (1960),
- GILL - Quantum Electronics Columbia University Press New York, p. 333, (1960),
- MANENKOV, PROKHOROV - Soviet Phys. JETP, 38 , 527, (1960),
- MICHEL - Phys. Chem. Solids, 13 , 164 , (1960),
- MIMS, Mc GEE - Phys. Rev. , 119 , 1233 , (1960),

- PACE, SAMPSON, THORP - R.R.E. Memorandum, 1693 , (1960),
- PACE, SAMPSON, THORP - Phys. Rev. Letters, 4 , 18, (1960),
- PACE, SAMPSON, THORP - Proc. Phys. Soc. (London), 76 , 697, (1960),

1961

- GARDNER - Austr. J. Phys., 14 , 381, (1961),
- GILL - Nature, 190 , 619, (1961),
- GILL, ELLIOT - Advance in quantum Electronics Columbia University Press New York, p. 399, (1961),
- ROBERTS, BURGESS, TENNEY - Phys. Rev., 121 , 997 , (1961),
- THORP - J. Elec. and Control, 11 , 439, (1961),
- ZVEREV - Soviet Physics JETP, 13 , 1175 , (1961).

1962

- GILL - Proc. Phys. Soc. 79 , 58, (1962),
- MANENKOV, PROKHOROV - Soviet Physics JETP, 15 , 54, (1962),
- NISIDA - J. Phys. Soc. Japan, 17 , 1519 , (1962),
- VALISHEV - Moskva Izdat Akad Nauk SSSR, 113 , (1962).

1963

- FAIN - Soviet Phys. Uspeki, 6 , 294, (1963),
- FENG, BLOEMBERGEN - Phys. Rev. USA, 130 , 531, (1963),
- FENG, BLOEMBERGEN - Phys. Rev. USA, 131 , 2841, (1963),

- ZVEREV, PROKHOROV, SCHVECHENKO - Soviet Solid State Physic,
4 , 2297, (1963).

1964

- DONOHO - Phys. Rev. , 133 , 1080 , (1964),
- KYHL - Massachusetts Instit. Technol. Res-Lab. Electr. Quart.
Progr. Rep., 73 , 3, (1964),
- KYHL, NAGESWARA RAO - Bull. Amer. Phys. Soc., 9, 502, (1964),
- NISIDA - J. Phys. Soc. Japan, 19, 2273,
- SIEGMAN - Microwave Solid State Masers (New York Mc Graw Hill),
p. 242 , (1964),
- STANDLEY, VAUGHAN - Physics Letters, 10 , 33, (1964),
- STANDLEY, WRIGHT - 83 , 361, (1964),
- WATTS - Bull. Amer. Phys. Soc., 9, 739, (1964).

1965

- ATSARKIN, POPOV - Soviet Phys. JETP, 20, 578, (1965),
- GESCHWIND, DEVLIN, COHEN, CHINN - Phys. Rev., 137, A 1087, (1965),
- MILLS - Phys. Rev., 140, 1623, (1965),
- NISIDA - J. Phys. Soc. Japan, 20, 1390, (1965),
- E'JUIRE - Proc. Phys. Soc., 86, 573, (1965),
- STANDLEY, VAUGHAN - Phys. Rev., 139, A 1275, (1965),
- STANDLEY, VAUGHAN - Proc. Phys. Soc. 86, 861, (1965).

1966

- HUANG WU-HANG, LO CHI-HANG - Chinese Journal of Physics, 22, 102, (1966),
- LIU DA JAHN, CHEN GIA FENG - Chinese Journal of Physics, 22, 145, (1966),
- MASON, THORP - Proc. Phys. Soc., 87, 49, (1966).

1967

- CLEMENT - Revue de Phys. Appliquee, 2, 97, (1967),
- LEES, MOORE, STANDLEY - Proc. Phys. Soc., 91, 105, (1967),
- MASON, THORP - Phys. Rev., 157, 191, (1967).

CONFIDENTIAL

DEUXIEME THESE

"L'effet GUNN"

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 16 Mai 1968



Le Doyen,

J. SAUREL

Imprimerie Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand

Dépôt Légal - 3ème trimestre 1968.

